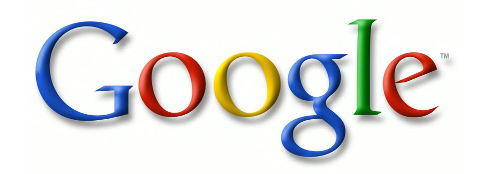
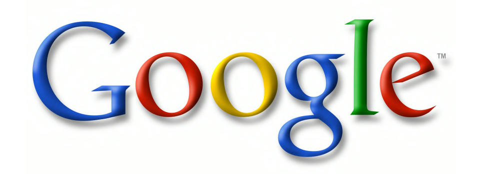
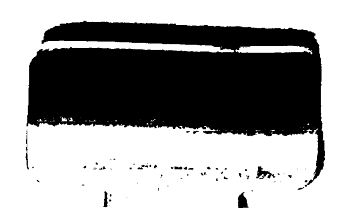
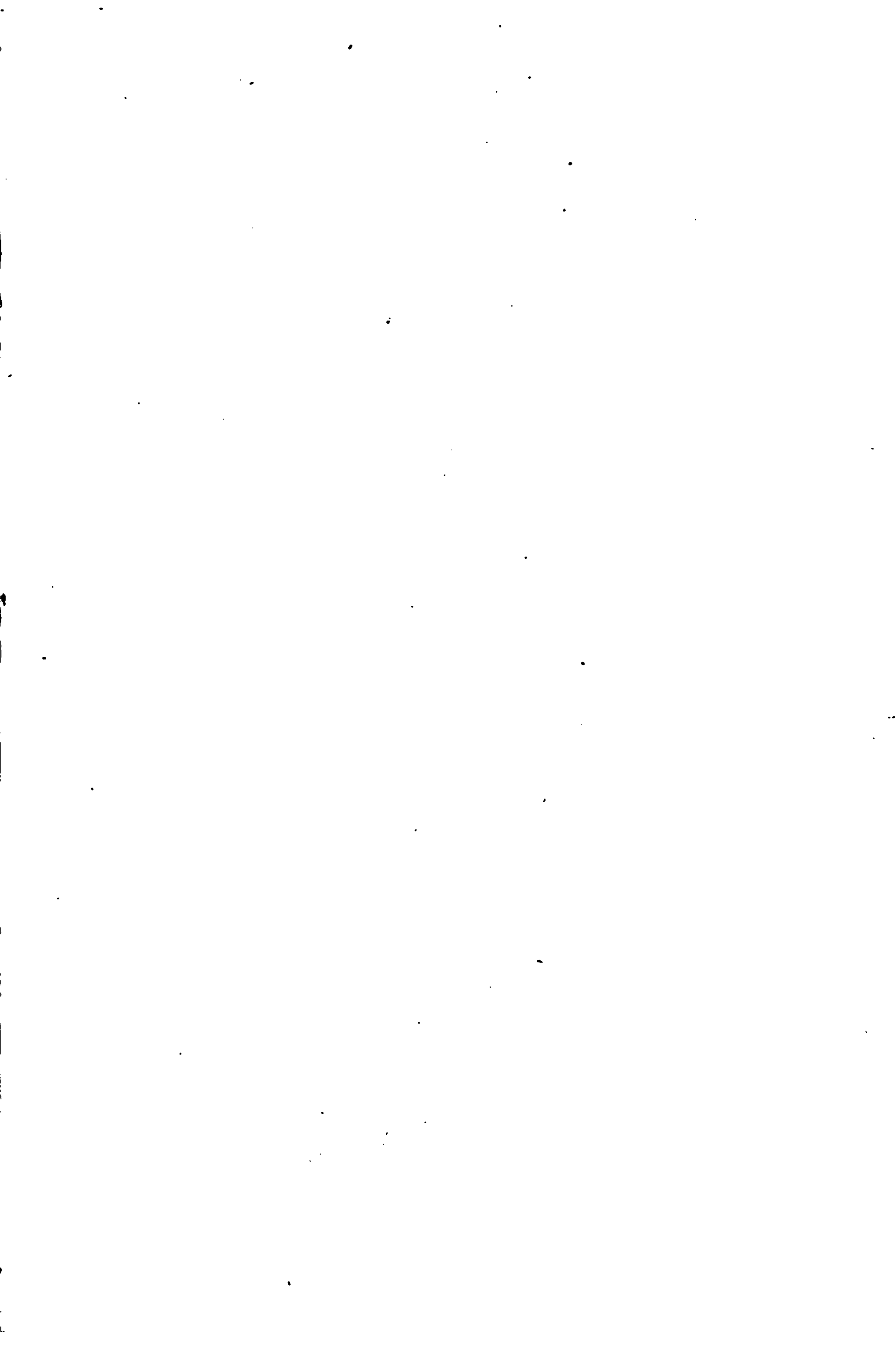
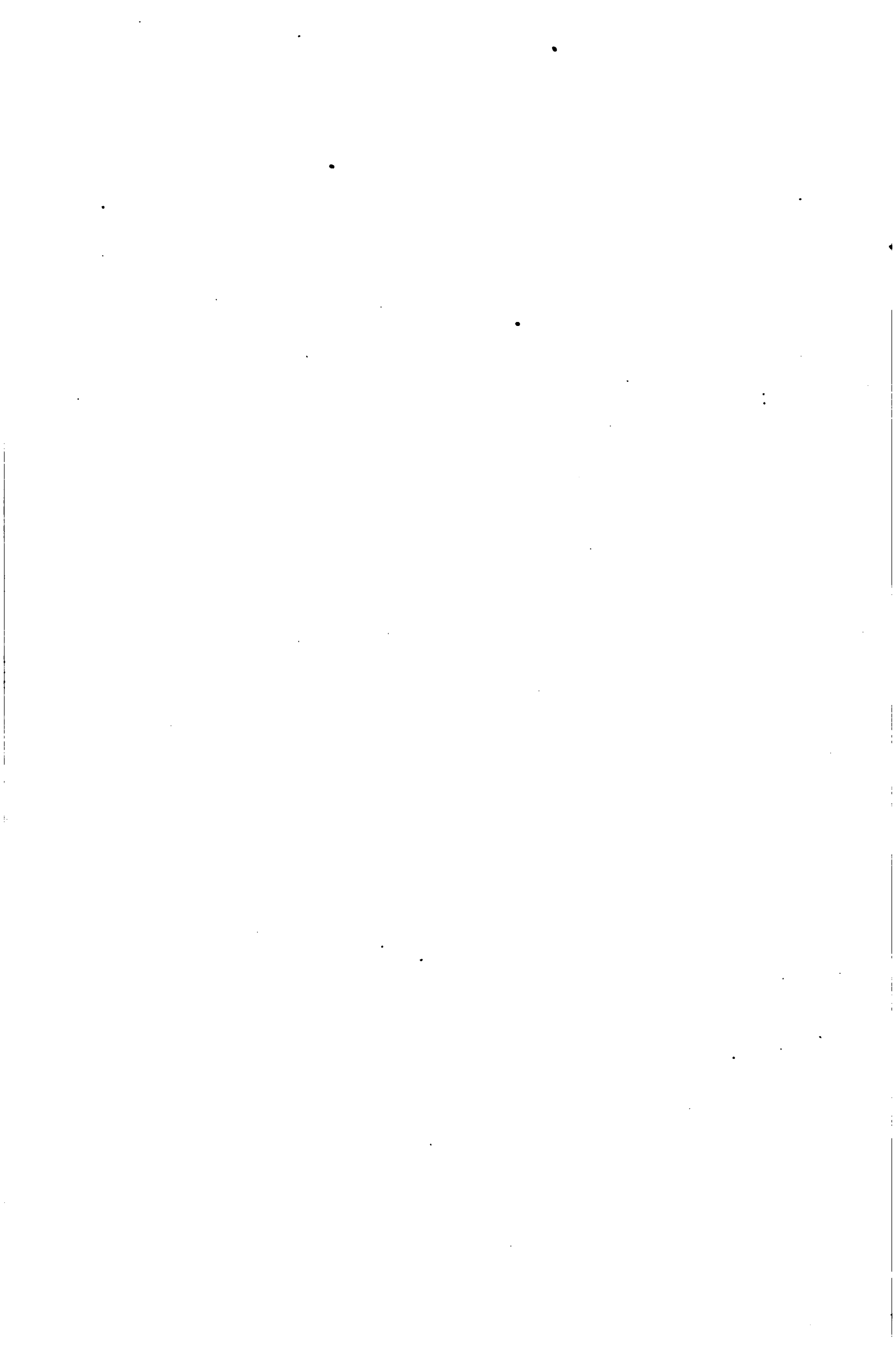





UC-NRLF
$B 24 195
YC 10895









DIE WISSENSCHAFT

SAMMLUNG
NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHER
MONOGRAPHIEN

ZWÖLFTES HEFT

DIE FORTSCHRITTE
DER
KINETISCHEN GASTHEORIE

VON

DR. G. JÄGER

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN WIEN

MIT 8 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1906

DIE FORTSCHRITTE

DER

KINETISCHEN GASTHEORIE

VON

DR. G. JÄGER

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE

IN WIEN



MIT 8 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1906



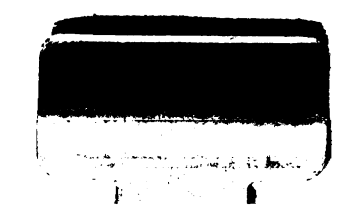
Published February 10, 1906.

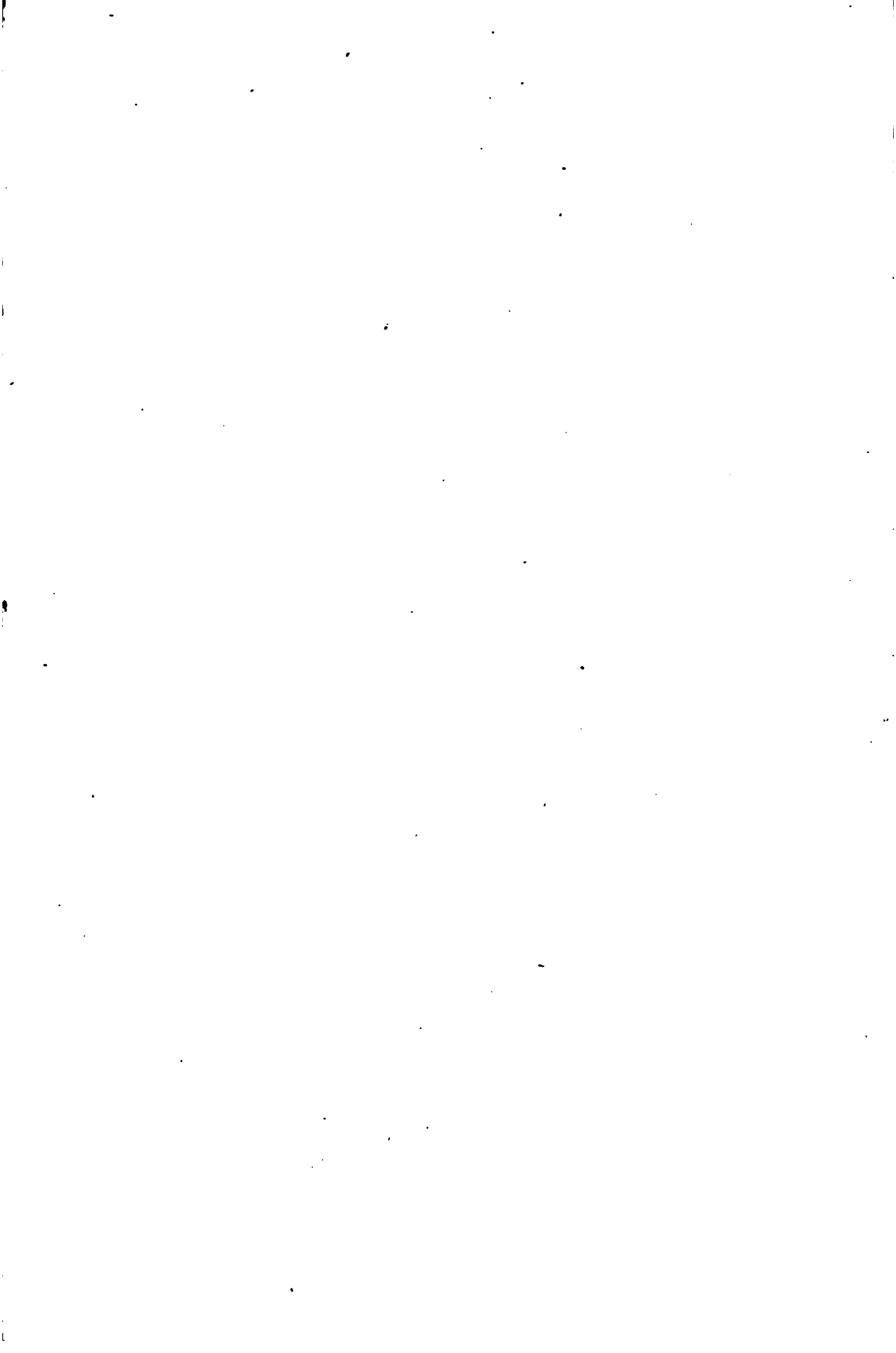
LUDWIG BOLTZMANN

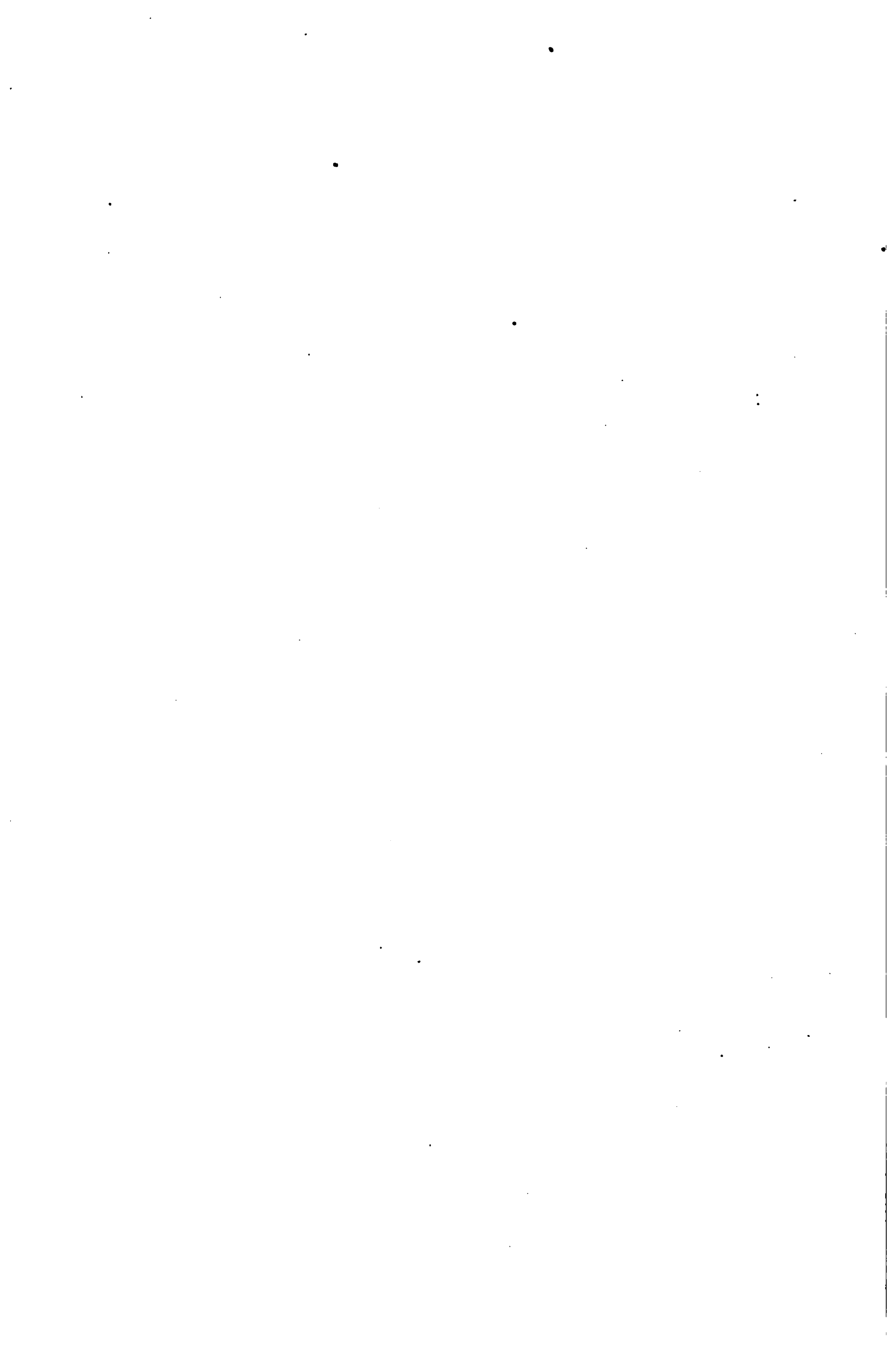
GEWIDMET

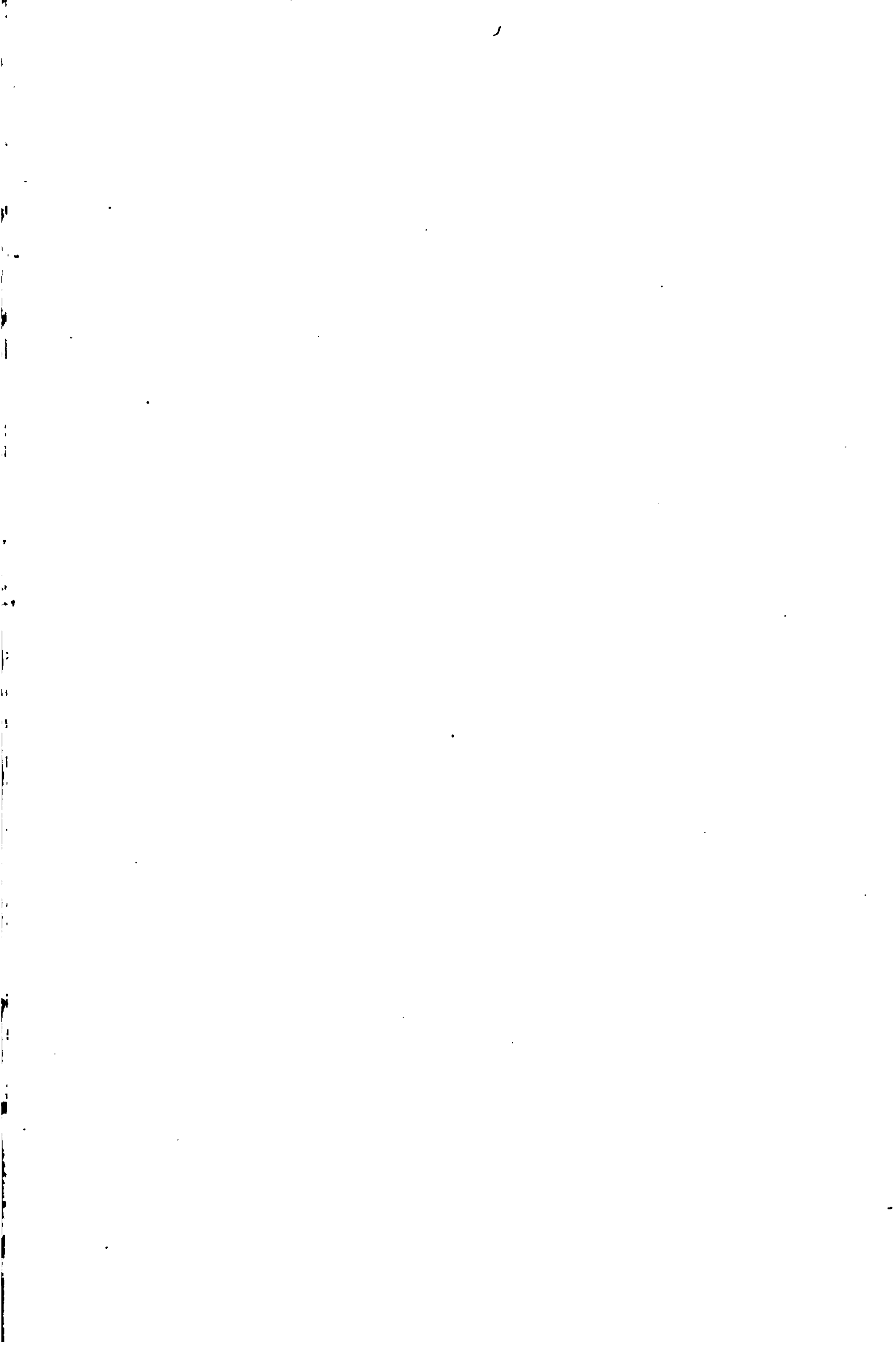
VORWORT.

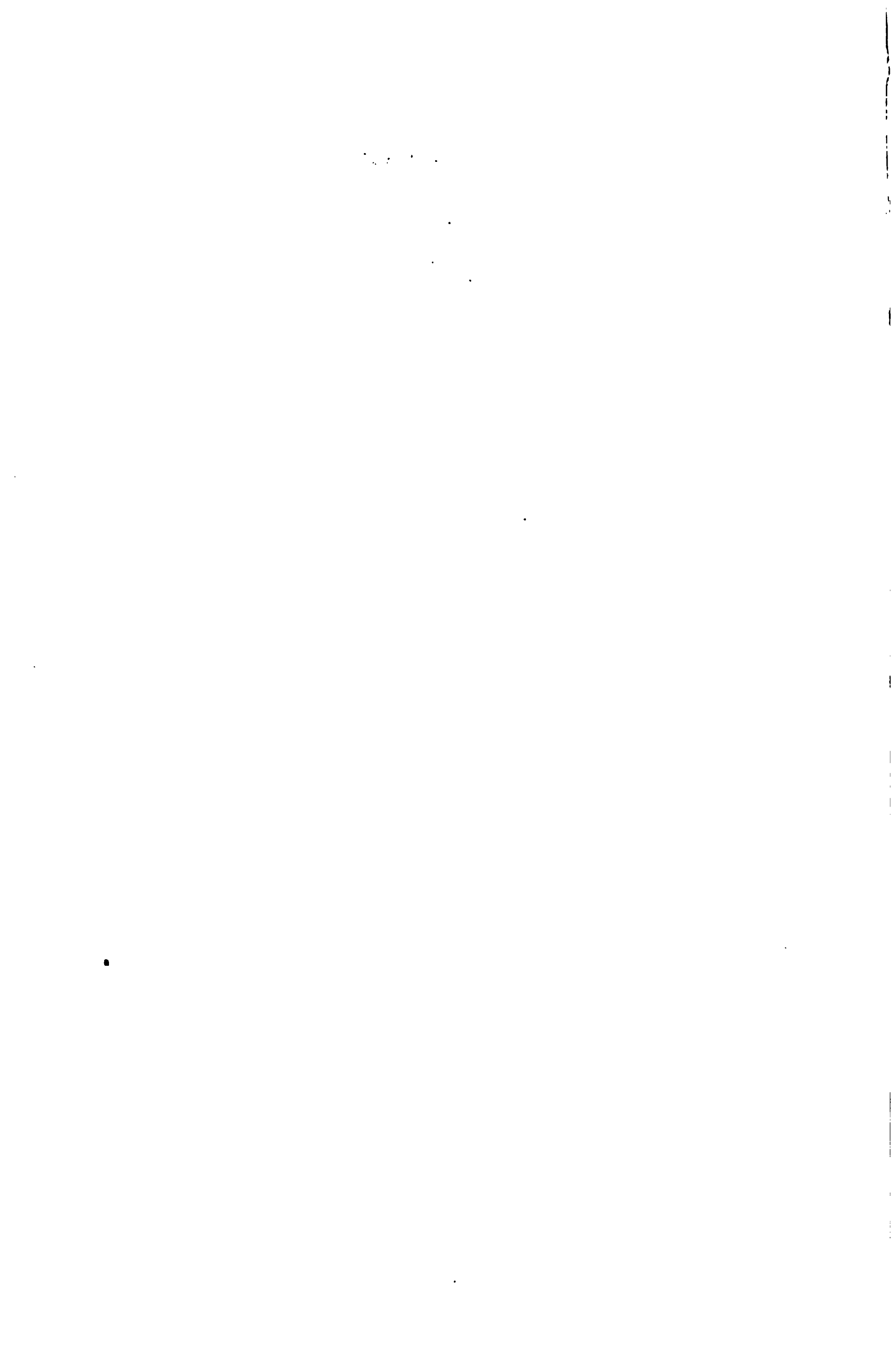
Die Firma „Friedrich Vieweg und Sohn“ hatte die Güte, bei mir anzufragen, ob ich geneigt wäre, einen Beitrag für ihre „Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien: Die Wissenschaft“ zu liefern. Es wurde mir der Vorschlag gemacht, die Fortschritte der kinetischen Gastheorie zu behandeln. Ich konnte der Aufforderung nicht sofort zustimmen, da mir das Vorwort der einzig dastehenden „Kinetischen Gastheorie“ L. Boltzmanns in Erinnerung kam, in welchem es wörtlich heißt: „Schon oft wurde mir nahe gelegt, ein Lehrbuch über Gastheorie zu schreiben. Speziell erinnere ich mich der energischen Aufforderung Prof. Wroblewskis hierzu bei der Wiener Weltausstellung 1873. Als ich diesem gegenüber wenig Lust zeigte, ein Lehrbuch zu schreiben, da ich ohnedies nicht wisse, wie bald mir die Augen den Dienst versagen würden, antwortete er trocken: »Ein Grund mehr, sich zu beeilen.« Jetzt, da ich diese Rücksicht nicht mehr nehme, scheint der Zeitpunkt für ein solches Lehrbuch weniger geeignet als damals. Denn erstens ist in Deutschland die Gastheorie, ich möchte sagen, aus der Mode gekommen, zweitens erschien soeben O. E. Meyers bekanntes Lehrbuch in zweiter Auflage und widmet Kirchhoff in seinen Vorlesungen über Wärmelehre einen längeren Abschnitt der Gastheorie.“ Dadurch, daß sich Boltzmann zur Herausgabe einer kinetischen Gastheorie entschloß,













Einleitung.

Grundriß der kinetischen Gastheorie.

1. Boyle-Charlessches Gesetz.

Wir wollen annehmen, die Wärme sei eine bestimmte Art der Bewegung der kleinsten Teilchen der Körper. Die Theorie, welche auf Grund dieser Annahme die Eigenschaften der Gase darstellt, nennen wir die kinetische Gastheorie.

Für die Bewegung der Gasmolekeln hat zuerst Daniel Bernoulli (Hydrodyn. 1738) bestimmte Vorstellungen gegeben, welche zwar wieder vergessen wurden, aber identisch sind mit der heutigen kinetischen Gastheorie. Erst Krönig (1856), Clausius (1857) u. a. entwickelten von neuem, ohne Bernoullis Werk zu kennen, dieselben Gedanken, die schon von Clausius zu großer Fruchtbarkeit gebracht und von späteren Forschern zu einem bedeutenden und wichtigen Teile der Physik ausgearbeitet worden sind.

Nach der kinetischen Gastheorie nehmen wir an, die Molekeln der Gase seien vollständig voneinander getrennt und bewegen sich geradlinig vorwärts. Für ein ruhendes Gas sind sowohl die Geschwindigkeiten über sämtliche Molekeln, als auch die Richtungen der Geschwindigkeiten über den dem Gase zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig verteilt. Den Molekeln schreiben wir eine gewisse Ausdehnung zu. Sie werden sich somit nicht ungestört durcheinander bewegen können, sondern sie werden Zusammenstöße erfahren und auch Stöße auf die Wand des Gefäßes vollführen, welches das Gas einschließt. Infolge der Zusammenstöße werden sich sowohl die Geschwindigkeiten als

die Bewegungsrichtungen der Molekeln beständig ändern. Damit wir es aber mit einem stationären Zustande zu tun haben, das heißt, damit das Gas mit der Zeit seine Eigenschaften nicht verändert, ist es notwendig, daß durch die Stöße die Geschwindigkeiten der Molekeln und deren Richtungen nicht verändert werden. Die Molekeln haben die Bedingung zu erfüllen, daß für einen Zusammenstoß sowohl das Gesetz von der Erhaltung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes, als auch von der Erhaltung der Energie gültig ist. Setzt man diese beiden Gesetze voraus, so ist es nicht notwendig, noch weitere Annahmen über die Molekeln zu machen. Trotzdem hat man für viele Fälle, hauptsächlich um die Vorgänge der Rechnung zugänglich zu machen, die Molekeln eines Gases sich als vollkommen elastische Kugeln vorgestellt, welche alle dieselbe Masse und dieselbe Größe besitzen. Für den Zusammenstoß vollkommen elastischer Kugeln gilt ja ebenfalls das Gesetz von der Erhaltung des Schwerpunktes und der Energie, und da wir für ein ruhendes Gas annehmen müssen, daß die Geschwindigkeiten und Richtungen der Molekeln über den ganzen Raum gleichmäßig verteilt sind, so wird durch die Zusammenstöße der Zustand des Gases nicht verändert, indem ja nach dem Zusammenstoße eine bestimmte Richtung und Geschwindigkeit der Molekeln ebenso wahrscheinlich ist wie vor demselben.

Wir wollen nun noch voraussetzen, daß jede Molekel, welche die Gefäßwand trifft, von derselben zurückgeworfen wird wie eine vollkommen elastische Kugel von einer vollkommen glatten Wand. Wenn wir demnach die Geschwindigkeit einer solchen Molekel in zwei Komponenten zerlegen, deren eine senkrecht zur Wand, die andere parallel zu ihr gerichtet ist, so wird nach dem Gesetze des elastischen Stoßes letztere durch den Stoß nicht verändert, während die senkrechte Komponente einfach die entgegengesetzte Richtung annimmt. Durch den Stoß auf die Wand wird somit der Molekel nicht nur jene Bewegungsgröße entzogen, die sie vor dem Stoß senkrecht gegen die Wand besaß, sondern es wird ihr durch den Stoß eine neue Bewegungsgröße senkrecht zur Wand erteilt, welche gleich groß und entgegengesetzt der früheren ist. Die Molekel hat somit an die Wand und nach dem Gesetze von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung ebenso die Wand auf die Molekel eine Bewegungsgröße übertragen, welche gleich ist der doppelten Bewegungsgröße, die die Molekel vor dem Stoß

senkrecht gegen die Wand besaß. Da wir annehmen müssen, daß für gewöhnlich die Zahl der Gasmolekeln in einem Gefäße eine sehr große ist, so erfolgen die Stöße auf die Wand sehr zahlreich, so daß es den Anschein gewinnt, als würde kontinuierlich auf die Wände Bewegungsgröße übertragen, und jene Bewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit der Flächeneinheit der Gefäßwand zukommt, entspricht dann dem Druck des Gases, da wir ja die Größe einer jeden Kraft — und unter dem Gasdruck verstehen wir ja ebenfalls eine Kraft per Flächeneinheit — dadurch messen, indem wir bestimmen, wie groß die Bewegungsgröße ist, die sie in der Zeiteinheit auf eine bewegliche Masse zu übertragen imstande ist.

Wir setzen nun weiter voraus, daß für den Fall, als wir den Molekeln ein bestimmtes Volumen zuschreiben, wie wir es z. B. tun, wenn wir sie als vollkommen elastische Kugeln betrachten, dieses Volumen sehr klein sei gegenüber dem Raum, welcher einer jeden Gasmolekel zu seiner Bewegung zur Verfügung steht, oder anders ausgedrückt, der Raum, welchen die Molekel wirklich mit Materie ausfüllen soll, klein sei gegenüber dem Volumen des Gefäßes, in welchem sich das Gas befindet. Für die Berechnung des Druckes eines Gases können wir dann von den Zusammenstößen der Molekeln vollkommen absehen, indem, wie wir früher erwähnt hatten, die Verteilung der Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen der Gasmolekeln derartig sein soll, daß sie durch die Zusammenstöße im Durchschnitt keine Veränderung erfahren. Wir können demnach für die Rechnung annehmen, daß die einzelnen Gasmolekeln und Geschwindigkeiten im Gefäße ihren Weg zurücklegen, bis sie auf die Gefäßwand auftreffen, von welcher sie dann nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert werden.

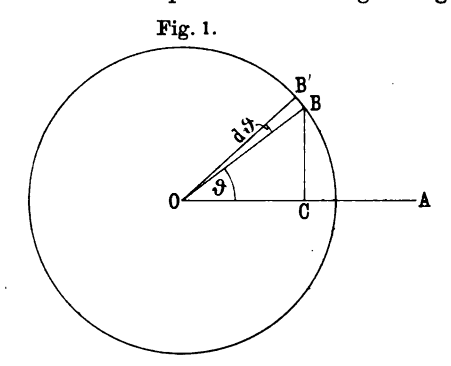
Im allgemeinen werden die Molekeln die verschiedensten Geschwindigkeiten besitzen. Da wir jedoch voraussetzen, daß die Zahl in dem der Betrachtung unterzogenen Raum eine sehr große ist, so wird auch immer eine bestimmte Zahl von einer bestimmten Geschwindigkeit vorhanden sein, und es müssen natürlich auch diese Molekeln von bestimmter Geschwindigkeit über den Raum gleichmäßig verteilt sein.

Es sei nun N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche die Geschwindigkeit c besitzen. Wir stellen jetzt die

Frage, wie groß ist von diesen Molekeln die Zahl jener, welche gleichzeitig mit der Normalen zu einem bestimmten Punkte der Gefäßwand einen Winkel einschließen, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt. Wir finden diese Zahl auf folgende Weise:

Wir denken uns sämtliche Richtungen der Geschwindigkeiten von dem Mittelpunkt O einer Kugel ausgehend (Fig. 1), so werden dieselben die Oberfläche der Kugel in Punkten durchstechen, welche gleichmäßig die Kugeloberfläche erfüllen. Nennen wir die Zahl der Richtungen N, so gehen auf die Flächeneinheit der Kugeloberfläche $\frac{N}{4\pi}$ Punkte, wenn wir den Radius der Kugel gleich Eins setzen. Die Zahl der Richtungen, welche mit einer bestimmten Richtung OA einen Winkel einschließen, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, wird nun folgendermaßen gefunden:

Fig. 1.



Denken wir uns die Fig. 1 um OA rotierend, so beschreibt der unendlich kleine Kreisbogen BB' einen Kreis vom Radius BC. Dieser Kreis ist gleichzeitig der Umfang einer Kugelzone, deren Breite

$$BB' = d\vartheta$$

ist. Alle Punkte, welche auf dieser Zone liegen, entsprechen nun Richtungen, welche mit OA einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen. Die Zahl dieser Punkte verhält sich nun zur Gesamtzahl wie die Oberfläche der Zone zur Oberfläche der Kugel, oder da die Zahl der Punkte auf der Flächeneinheit $\frac{N}{4\pi}$ ist, so ist die Zahl der Punkte auf der Kugelzone gleich der Fläche der Zone multipliziert mit $\frac{N}{4\pi}$. Die Fläche der Kugelzone ist aber gleich dem Produkte aus Umfang und Breite der Zone. Der Umfang ist $2\pi\overline{BC}$ und da

$$\overline{BC} = \sin\vartheta$$

ist, so ist der Umfang $2\pi \sin\vartheta$. Die Breite der Zone ist $d\vartheta$, somit deren Fläche $2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$ und die Zahl der auf ihr befindlichen Punkte

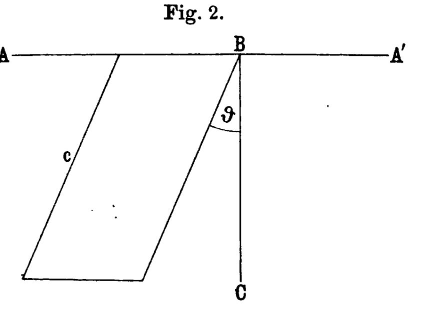
$$\frac{N}{4\pi} 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{N}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Dies ist gleichzeitig die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit unseres Gases, welche mit der Normalen an einem bestimmten Punkte der Gefäßwand einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen.

Jede dieser Molekeln besitzt senkrecht gegen die Gefäßwand eine Geschwindigkeitskomponente $c \cos\vartheta$. Beim Stoß auf die Wand wird sonach nach unseren früheren Erörterungen eine Bewegungsgröße $2 m c \cos\vartheta$ an die Wand übertragen, wenn wir mit m die Masse einer Molekel bezeichnen. Um nun die Zahl der Molekeln zu finden, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der Wand treffen, können wir folgendermaßen verfahren.

Wir errichten auf der Flächeneinheit der Wand AA' (Fig. 2) einen Zylinder von der Seitenlänge c, dessen Achse mit der Normalen BC den Winkel ϑ einschließt. Dieser Zylinder sei gleichmäßig erfüllt mit Molekeln, welche mit der Geschwindigkeit c parallel zur Zylinderachse gegen die Gefäßwand AA' fliegen. Es werden somit in der Zeiteinheit sämtliche Molekeln, welche der Zylinder enthält, die Fläche AA' treffen. Da wir berechnen, daß die Zahl derartiger Molekeln in der Volumeinheit

Fig. 2.



$$\frac{N}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

ist, so befinden sich in dem Volumen $c \cos\vartheta$ des Zylinders

$$\frac{Nc}{2} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta$$

solche Molekeln. Das ist auch die Zahl der Stöße, welche diese Molekeln in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Gefäßwand bewirken. Multiplizieren wir diese Zahl mit der Bewegungsgröße $2mc\cos\vartheta$, welche durch jeden Stoß an der Gefäßwand abgegeben wird, so erhalten wir den Druck, den diese Molekeln auf die Gefäßwand ausüben. Derselbe ist somit

$$dp = Nmc^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Den wirklichen Druck, der in unserem Gefäße vorhanden ist, werden wir nun finden, wenn wir die Stöße aller Molekeln in Betracht ziehen, die gegen die Gefäßwand fliegen. Das sind aber alle jene Molekeln, deren Richtungen mit der Gefäßwand Winkel einschließen zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Wir erhalten sonach den Druck p, wenn wir die Gleichung (1) nach ϑ zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$ integrieren. Dies ergibt

$$p = Nmc^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = Nmc^2 \left[- \frac{\cos^3\vartheta}{3} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{Nmc^2}{3}.$$

Hätten alle Molekeln in unserem Gefäße dieselbe Geschwindigkeit c, so wäre der Gasdruck durch die Gleichung

$$p = \frac{Nmc^2}{3}$$

vollständig gegeben.

Wir müssen aber annehmen, daß die verschiedenen Molekeln auch verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Es seien somit in der Volumeinheit ν_1 Molekeln mit der Geschwindigkeit c_1, ν_2 Molekeln mit der Geschwindigkeit c_2 usw. vorhanden. So wird der Druck gegeben sein durch

$$p = \frac{\nu_1 m c_1^2}{3} + \frac{\nu_2 m c_2^2}{3} + \cdots = \sum \frac{\nu m c^2}{3} = \frac{m}{3} \sum \nu c^2.$$

Nun ist aber

$$\sum \nu c^2 = N\overline{c^2},$$

wenn wir unter $\overline{c^2}$ den Mittelwert sämtlicher Geschwindigkeitsquadrate und unter N jetzt die Zahl sämtlicher Molekeln in der

Volumeinheit verstehen. Welcher Art demnach die Verteilung der Geschwindigkeiten unter den Gasmolekeln immer sein mag, auf jeden Fall erhalten wir für den Druck die Formel

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Ist die Gesamtzahl der Gasmolekeln im Gefäße n, das Volumen des Gefäßes v, so ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit

$$N = \frac{n}{v},$$

wonach wir aus Gleichung (2) die folgende erhalten

$$p v = \frac{n m \overline{c^2}}{3} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Wir müssen natürlich annehmen, daß $n m$ konstant ist; denn es ist dies ja nichts anderes als die Gesamtmasse des Gases. Bleibt die Temperatur des Gases ebenfalls konstant, so ändert sich nach unserer Auffassung die innere Energie des Gases nicht, da wir unter dem Wärmeinhalt nichts anderes als den Energieinhalt des Gases verstehen. In unserem Falle beschränkt sich der Energieinhalt auf die gesamte kinetische Energie der Gasmolekeln, indem wir annehmen, daß zwischen diesen auf merkbare Entfernungen keine Kräfte wirksam sind, so daß die potentielle Energie gleich Null gesetzt werden kann.

Die kinetische Energie einer Molekel ist nun $\frac{m c^2}{2}$. Die Gesamtenergie oder der Wärmeinhalt des Gases ist somit

$$\sum \frac{m c^2}{2} = \frac{n m \overline{c^2}}{2}.$$

Soll diese Größe konstant bleiben, so muß $\overline{c^2}$ konstant bleiben. Danach ergibt sich bei konstanter Temperatur

$$p v = const.$$

Das ist das Boylesche Gesetz.

Berücksichtigen wir jedoch auch die Temperatur, so gilt das Boyle-Charlessche Gesetz

$$p v = R T,$$

wenn wir unter T die absolute Temperatur und unter R eine Konstante verstehen. Diese Gleichung wird mit Gleichung (3) identisch, wenn wir $\overline{c^2}$ proportional der absoluten Temperatur T setzen. Es wächst demnach das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Molekeln oder deren kinetische Energie proportional der absoluten Temperatur.

2. Avogadros und Gay-Lussacs Regel.

Haben wir eine Mischung zweier Gase, so kommen dreierlei Arten von Stößen vor. Es können Molekeln des einen Gases mit gleichartigen zusammenstoßen, ferner Molekeln des anderen Gases mit gleichartigen und schließlich Molekeln des einen Gases mit Molekeln des anderen. Für jede dieser Arten von Zusammenstößen soll aber wiederum das Gesetz der Erhaltung des Schwerpunktes und der Energie gelten. Es wird dies der Fall sein, wenn wir uns die Molekeln beider Gase wieder als vollkommen elastische Kugeln vorstellen, die jedoch für die verschiedenen Gase auch verschiedene Größe und Maße besitzen sollen.

Es haben nun zuerst J. Cl. Maxwell [1]) und später andere [2]) gezeigt, daß in einer Mischung zweier oder auch mehrerer Gase der Durchschnittswert der kinetischen Energie einer Molekel für alle Molekeln gleich groß ist, was übrigens schon Clausius angenommen hat. Bezeichnen wir demnach für die verschiedenen Gase die Massen der Molekeln mit m, m', m'', ... und die zugehörigen Geschwindigkeitsquadrate mit $\overline{c^2}$, $\overline{c'^2}$, $\overline{c''^2}$, ..., so muß für die Mischung dieser Gase, vorausgesetzt natürlich, daß das Gas im mechanischen und im Wärmegleichgewicht sich befindet, gelten

$$\frac{m\overline{c^2}}{2} = \frac{m'\overline{c'^2}}{2} = \frac{m''\overline{c''^2}}{2} = \cdots = \varkappa \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Es liegt nun kein Grund vor, anzunehmen, daß das Verhalten der Gase ein anderes wäre, wenn jedes für sich allein bei derselben Temperatur vorhanden wäre. Ob demnach die Gase getrennt oder gemischt sind, wir nehmen an, daß für ein und dieselbe Tem-

---

[1]) Phil. Mag. (4) **19**, 25 (1860).
[2]) Siehe v. Lang, Theoretische Physik, 2. Aufl., S. 691.

peratur die Gleichung (4) gültig ist. Wir stellen nun verschiedene Gase unter gleichen Druck und gleiche Temperatur. Dann gilt für den Druck der einzelnen Gase

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3} = \frac{N' m' \overline{c'^2}}{3} = \cdots, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wobei wir wiederum unter N, N', ... die Zahl der Molekeln der einzelnen Gase in der Volumeinheit verstehen. Aus dieser und der Gleichung (4) folgt nun

$$N = N' = \cdots$$

Dies ist aber die sogenannte Regel von Avogadro, welche besagt, daß Gase unter gleichem Druck in gleichen Räumen bei derselben Temperatur gleichviel Molekeln besitzen.

Ferner können wir ohne weiteres das Gesetz von Gay-Lussac folgern, welches bezüglich der Gasdichte aussagt: „Wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, so stehen die in Verbindung eingehenden Gasmengen, bezogen auf gleichen Druck und Temperatur untereinander, sowie zur Menge der Verbindung in Verhältnissen, welche durch einfache ganze Zahlen dargestellt werden." Es ist dieses Gesetz ohne weiteres klar, wenn wir nach Daltons Theorie annehmen, daß die Molekeln einer chemischen Verbindung aus ganzen Zahlen von Atomen der sie bildenden Elemente bestehen, und wenn wir außerdem Avogadros Regel berücksichtigen.

3. Daltons Gesetz.

Nach den Gleichungen (4) und (5) gilt für den Druck eines Gases

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3} = \frac{2 N \varkappa}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Wir wollen die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit verschiedener Gase, die eine Mischung bilden, mit N_1, N_2, ... bezeichnen. Es ist dann

$$N = N_1 + N_2 + \cdots,$$

wenn wir jetzt unter N die Gesamtzahl der Molekeln in der Volumeinheit verstehen. Ferner ist nach Gleichung (6)

$$p = \frac{2N\varkappa}{3} = \frac{2N_1\varkappa}{3} + \frac{2N_2\varkappa}{3} + \cdots =$$
$$= p_1 + p_2 + \cdots,$$

wobei wir also

$$p_1 = \frac{2N_1\varkappa}{3}, \quad p_2 = \frac{2N_2\varkappa}{3}, \quad \ldots$$

setzen, welche jene Drucke bedeuten, die jedem einzelnen Gas für sich zukommen würden. Damit ist aber Daltons Gesetz gegeben, nach welchem der Gesamtdruck eines Gasgemenges gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Bestandteile ist.

4. Zahlenwert der Geschwindigkeit.

Die Größe Nm in der Gleichung (5) ist nichts anderes als die Masse der Volumeinheit des Gases. Bezeichnen wir demnach die Dichte des Gases mit ϱ, so können wir auch

$$Nm = \varrho$$

setzen und Gleichung (5) ergibt

$$p = \frac{\varrho\,\overline{c^2}}{3}$$

oder

$$\overline{c^2} = \frac{3p}{\varrho}.$$

Nun läßt sich aber das Verhältnis zwischen Druck und Dichte eines Gases experimentell bestimmen. Folglich können wir auch den Mittelwert des Quadrates der Geschwindigkeiten zahlenmäßig darstellen. Die Wurzel aus diesem Werte darf zwar nicht mit dem Mittelwerte der Geschwindigkeiten verwechselt werden, aber sie wird jedenfalls der Größenordnung nach mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasmolekeln übereinstimmen. Clausius hat diese Geschwindigkeit in der angeführten Weise zuerst berechnet und fand für

Luft	485 m,
Sauerstoff	461 m,
Stickstoff	492 m,
Wasserstoff	1844 m.

Und zwar gelten diese Zahlen bei der Temperatur 0° C.

Wir haben es also mit sehr großen Geschwindigkeiten der Molekeln zu tun, welche sich der Größenordnung nach mit der Geschwindigkeit unserer schnellsten Geschosse vergleichen lassen.

Wir haben hier durch strenge Anwendung der Rechnung auf die Theorie eine Größe kennen gelernt, in welche einen Einblick zu tun von vornherein völlig ausgeschlossen erscheint. Wir werden im Laufe unserer Untersuchungen noch andere Größen der Rechnung zugänglich machen, bei welchen es noch viel mehr überrascht, daß es menschlichem Scharfsinn gelungen ist, sie zu ergründen.

Besitzen wir mehrere Gase unter demselben Druck p, so ist

$$p = \frac{\varrho\,\overline{c^2}}{3} = \frac{\varrho'\,\overline{c'^2}}{3} = \cdots,$$

woraus folgt

$$\frac{\overline{c^2}}{\overline{c'^2}} = \frac{\varrho'}{\varrho}.$$

Es verhalten sich somit die Dichten der Gase wie umgekehrt die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der Molekeln. Dies trifft nun auch zu für die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase aus feinen Öffnungen, und es hat ja Bunsen daraufhin eine Methode ausgearbeitet, die Dichten verschiedener Gase zu vergleichen. Es ist damit aber nicht eine Stütze für die Anschauungen der kinetischen Gastheorie gegeben, sondern es folgt die Formel für die Ausströmungsgeschwindigkeit unmittelbar aus den aerodynamischen Grundgleichungen.

5. Maxwells Gesetz.

Wir erwähnten schon zu wiederholten Malen, daß die Molekeln eines Gases nicht nur verschiedene Bewegungsrichtungen, sondern auch verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, was ja unmittelbar ersichtlich ist, wenn man überlegt, daß zwei Molekeln gleicher Geschwindigkeiten in der Regel durch den Zusammen-

stoß verschiedene Geschwindigkeiten erlangen werden. Also hätten wir selbst für einen bestimmten Augenblick ein Gas, dessen Molekeln alle dieselbe Geschwindigkeit besitzen, so würde dieser Zustand durch die Zusammenstöße der Molekeln untereinander sofort wieder zerstört.

Mag sich nun auch die Geschwindigkeit einer Molekel von Stoß zu Stoß ändern, so liegt doch der Gedanke nahe, daß bei einer sehr großen Zahl von Molekeln ein Gesetz vorhanden ist, nach welchem die Geschwindigkeiten über die Molekeln verteilt sind. Dies ist so zu verstehen, daß jede mögliche Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben wird, oder mathematisch gesprochen, wir kennen das Gesetz, wenn wir die Größe der Wahrscheinlichkeit angeben können, daß eine Molekel eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt.

Es gelang zuerst J. Cl. Maxwell, das Verteilungsgesetz aufzustellen, und wir wollen im folgenden in zwar nicht vollkommen strenger, dafür aber in um so einfacherer Weise dieses Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten herleiten.

Wir bezeichnen die Komponenten der Geschwindigkeit c einer Molekel parallel zu den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit u, v, w. Es ist demnach

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Wir machen nun die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente unabhängig ist von der Größe der beiden anderen, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente besitzt, die zwischen u und $u + du$ liegt, lediglich eine Funktion der Größe u ist. Wir bezeichnen diese Wahrscheinlichkeit mit $f(u)\,du$. Gleicherweise ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß die Molekeln Geschwindigkeitskomponenten zwischen v und $v + dv$ und w und $w + dw$ haben, $f(v)\,dv$ bzw. $f(w)\,dw$.

Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist nun die Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig mehrere Ereignisse eintreten, gleich dem Produkte aus den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse. Stellen wir demnach die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß eine Molekel alle drei Komponenten zwischen den oben gestellten Grenzen besitzt, so erhalten wir als Produkt aus den Wahrscheinlichkeiten

$$f(u)\,f(v)\,f(w)\,du\,dv\,dw \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Da die verschiedenen Geschwindigkeiten über alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt sind, so kann ein und dieselbe Geschwindigkeit c die verschiedensten Komponenten u, v, w besitzen. Wir können demnach in der Gleichung (7) c als Konstante betrachten, die Komponenten u, v, w jedoch als Variabele. Fragen wir ferner nach der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit c, so wird der Ausdruck (I) eine bestimmte konstante Größe besitzen müssen, obwohl wir die Funktionen $f(u)$, $f(v)$, $f(w)$ als variabel ansehen. Für eine bestimmte Geschwindigkeit c hat somit auch das Produkt $f(u)\,f(v)\,f(w)$ eine konstante Größe und wenn wir es differenzieren, muß das Differential gleich Null sein. Gleicherweise muß in Gleichung (7) $d(c^2) = 0$ werden. Führen wir dies durch, so ergibt dies

$$u\,du + v\,dv + w\,dw = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

und ebenso

$$f'(u)\,f(v)\,f(w)\,du + f(u)\,f'(v)\,f(w)\,dv + f(u)\,f(v)\,f'(w)\,dw = 0.$$

Die letzte Gleichung dividieren wir noch durch $f(u)\,f(v)\,f(w)$ und erhalten

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du + \frac{f'(v)}{f(v)}\,dv + \frac{f'(w)}{f(w)}\,dw = 0 \quad . \; . \; . \quad (9)$$

Wir wollen Gleichung (8) mit einem willkürlichen konstanten Faktor λ multiplizieren und sie zur Gleichung (9) addieren. Dies ergibt dann

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right] du + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right] dv + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right] dw = 0.$$

Wie groß wir du, dv, dw wählen, vorausgesetzt natürlich nur, daß es unendlich kleine Größen bleiben, ist vollkommen willkürlich. Folglich kann die letzte Gleichung nur bestehen, wenn jeder einzelne dieser Faktoren gleich Null ist. Dies ergibt

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0,$$

$$\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v = 0,$$

$$\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0$$

Schreiben wir die erste dieser drei Gleichungen

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du = -\lambda u\,du,$$

so ergibt die Integration

$$l f(u) = -\lambda \frac{u^2}{2} + l A,$$

wobei A eine willkürliche Konstante bedeutet. Die letzte Gleichung können wir schließlich noch umformen in

$$f(u) = A e^{-\frac{\lambda u^2}{2}},$$

und ebenso erhalten wir

$$f(v) = A e^{-\frac{\lambda v^2}{2}}$$

und

$$f(w) = A e^{-\frac{\lambda w^2}{2}}.$$

Es wird sich später als vorteilhaft erweisen, wenn wir

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha^2}$$

setzen, wobei also α wiederum eine willkürliche Konstante ist. Danach erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzt,

$$f(u)\,du = A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du.$$

Haben wir in unserem Gas n Molekeln, wobei n als eine sehr große Zahl zu denken ist, so wird die Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, gleich sein n multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel die verlangte Geschwindigkeitskomponente besitzt. Diese Zahl ist demnach

$$n A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du.$$

Unsere Geschwindigkeitskomponente kann nun alle möglichen Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ besitzen. Integrieren wir demnach den letzten Ausdruck zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$, so muß dies die Gesamtzahl der Molekeln ergeben. Es muß also

$$n = nA\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

sein, oder es ist

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = 1.$$

Diese Gleichung erlaubt uns somit den Wert der Konstanten A zu bestimmen.

Zu dem Zwecke gehen wir folgendermaßen vor. Es ist natürlich auch

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = 1$$

und somit auch

$$\left(A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du\right)\left(A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv\right) = A^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}} du\, dv = 1.$$

Wir wollen nun $\frac{u}{\alpha} = x$, $\frac{v}{\alpha} = y$ setzen und erhalten dadurch

$$A^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy = 1.$$

Die beiden Variabelen x und y betrachten wir aber jetzt als die Koordinaten eines ebenen rechtwinkligen Koordinatensystems und führen an Stelle der rechtwinkligen Polarkoordinaten ein. Wir haben also

$$x^2 + y^2 = r^2$$
$$dx\, dy = r\, dr\, d\varphi$$

zu setzen. Führen wir dies durch, so zeigt sich, daß

$$A^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy = A^2\alpha^2\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{2\pi} e^{-r^2} r\, dr\, d\varphi.$$

Hier beziehen sich 0 und ∞ auf r und 0 und 2π auf den Winkel φ. Das Integral nach $d\varphi$ ergibt einfach 2π, so daß wir schreiben können

$$2\pi A^2\alpha^2 \int_0^\infty e^{-r^2} r\,dr = -\left[\pi A^2\alpha^2 e^{-r^2}\right]_0^\infty = \pi A^2 \alpha^2 = 1.$$

Somit wird

$$A = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

und

$$f(u) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}},$$

$$f(v) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}},$$

$$f(w) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}}.$$

Wollen wir nun die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Geschwindigkeit c von ganz bestimmter Richtung wissen, so ist diese durch die Wahrscheinlichkeit der Komponenten u, v, w gegeben. Die Wahrscheinlichkeit dieses bestimmten c ist nach (1) also

$$f(u)\,f(v)\,f(w)\,du\,dv\,dw = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3} e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}} du\,dv\,dw.$$

In dieser Formel wollen wir aber wiederum u, v, w als die rechtwinkligen Koordinaten eines Punktes ansehen und dieselben in Polarkoordinaten verwandeln. Wählen wir demnach die Geschwindigkeit c und die Winkel ϑ und φ derart, daß

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

und das Raumelement

$$du\,dv\,dw = c^2\,dc \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

wird, so ist ϑ der Winkel, welchen c mit der z-Achse und φ jener, welchen die Projektion von c auf die xy-Ebene mit der x-Achse einschließt. Dadurch erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit c von bestimmter Richtung

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2\,dc \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Fragen wir ohne Rücksicht auf eine bestimmte Richtung, lediglich nach der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$, so ist diese Wahrscheinlichkeit

natürlich viel größer als die frühere und wir erhalten sie, wenn wir nach den Winkeln φ und ϑ über den ganzen Raum integrieren. Wir haben also nach ϑ zwischen 0 und π, nach φ von 0 bis 2π die Integration durchzuführen. Dadurch gelangen wir zu folgendem Ausdruck

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{2\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

Danach ergibt sich für die Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen, die Größe

$$\frac{4n}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \quad \cdots\cdots\cdots \quad \text{(II)}$$

Es erübrigt uns noch, die Bedeutung der Größe von α kennen zu lernen. Wir wollen zu dem Zwecke jene Geschwindigkeit aufsuchen, welche die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. Wir haben also jene Geschwindigkeit zu suchen, für welche der Ausdruck ein Maximum wird. Dies geschieht auf die Weise, daß wir ihn nach c differenzieren und den Differentialquotienten gleich Null setzen. Aus der so erhaltenen Gleichung ergibt sich dann

$$c = \alpha.$$

Es ist somit α nichts anderes als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit.

Diese ist jedoch nicht zu verwechseln mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasmolekeln. Die letztere erhalten wir auf folgende Weise. Wir haben die Summe sämtlicher Geschwindigkeiten zu bilden und durch die Zahl derselben zu dividieren. Die Zahl sämtlicher Geschwindigkeiten ist gleich der Zahl n der Molekeln in unserem Gas. Die Summe sämtlicher Geschwindigkeiten ist gleich

$$\frac{4n}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int\limits_0^{\infty} c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

Letzterer Ausdruck durch n dividiert ergibt somit die mittlere Geschwindigkeit, wie aus folgender Gleichung ersichtlich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,dc = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^3 e^{-x^2}\,dx$$

$$= \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\left[-\frac{x^2 e^{-x^2}}{2} + \int x e^{-x^2}\,dx\right]_0^\infty = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Wie man sieht, haben wir hier die Variable $x = \frac{c}{\alpha}$ eingeführt. Es ist also die mittlere Geschwindigkeit $\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ größer als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit α.

Wir wollen noch den Mittelwert von c^2 berechnen, den wir in der Druckformel mit $\overline{c^2}$ bezeichnet haben. Wir bilden diesen Mittelwert in derselben Weise wie den früheren, nur führen wir anstatt der Geschwindigkeit c das Quadrat derselben ein. Danach ergibt sich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,dc = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}\,dx$$

$$= \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}\,dx = \frac{3\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \frac{3\alpha^2}{2}.$$

Das hier benutzte

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

erhält man leicht nach den früheren Erörterungen in folgender Weise. Es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx\right]^2 = \left[2\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx\right]^2 = \pi.$$

Während wir fanden, daß die mittlere Geschwindigkeit größer ist als die wahrscheinlichste, so zeigt sich hier, daß das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit wiederum größer ist als das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit.

Da wir in der Lage waren, aus der Druckformel das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Molekeln seinem Zahlenwerte nach

zu finden, so können wir jetzt auch die mittlere und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit berechnen. So wird zum Beispiel für Sauerstoff $\bar{c} = 425$ m, $\alpha = 377$ m.

6. Mittlere Weglänge und Stoßzahl der Molekeln.

Die große Geschwindigkeit, welche die Gasmolekeln besitzen, lassen etwas befremdlich erscheinen, daß ein Gas in ein zweites doch nur sehr langsam eindringt, weshalb man anfänglich daran gezweifelt hat, ob die Art des Vorganges, die Geschwindigkeit der Gasmolekeln zu berechnen, auch ihre Berechtigung besitze. Dadurch angeregt hat nun Clausius gezeigt, daß ein großer Unterschied sei zwischen der Geschwindigkeit einer einzelnen Gasmolekel und der Geschwindigkeit, mit welcher das gesamte Gas in ein zweites eindringt. Stellen wir nämlich die Annahme, daß die Molekel eine gewisse Ausdehnung besitze, so kann keine, wie wir ja schon früher erwähnten, ihren Weg ungestört zurücklegen, sondern sie stößt beständig mit Nachbarmolekeln zusammen. Dadurch wird sie beständig von ihrem Wege abgelenkt, was zur Folge hat, daß sie nur sehr langsam nach einer bestimmten Richtung vorwärts kommt.

Zur Vorstellung eines Zusammenstoßes zweier Molekeln kommen wir natürlich nur dann, wenn wir die Molekeln wie materielle Körper betrachten, etwa Kugeln von bestimmter Ausdehnung. Der Zusammenstoß erfolgt dann einfach nach den Gesetzen des Stoßes vollkommen elastischer Kugeln.

Anders wäre es jedoch, wenn man, wie es ja auch zu geschehen pflegt, die Molekeln als Kraftzentren ansieht, welche Abstoßungskräfte aufeinander ausüben, die jedoch nur dann von erheblicher Wirkung werden, wenn diese Kraftzentren einander sehr nahe kommen. Auch unter diesem Gesichtspunkte lassen sich die verschiedenen Eigenschaften der Gase darstellen, und zwar hat dies zuerst Maxwell getan, indem er, um die Integration seiner Formeln zu ermöglichen, annahm, die Molekeln üben Abstoßungskräfte aufeinander aus, welche verkehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung sind. Auch in diesem Falle werden sich die Molekeln nicht wesentlich anders verhalten, als wenn wir es mit vollkommen elastischen Kugeln zu tun hätten, da ja die Kraftäußerungen tatsächlich nur auf sehr kurze Distanzen

merkbar sind. Aber wir sind nicht mehr in der Lage, von einem bestimmten Zusammenstoß der Molekeln zu sprechen, es sei denn, daß wir einen bestimmten Grenzwert der Entfernung feststellen und annehmen, ein Zusammenstoß erfolge, so oft die Distanz der Molekeln unter diesen Grenzwert fällt, hingegen stoßen sie nicht zusammen, wenn die Molekeln in einer größeren Entfernung als der Grenzwert aneinander vorübergehen.

Da die Auffassung der Molekeln als feste Körper, besonders als Kugeln in der Darstellung häufig große Erleichterung gewährt, so ist es nicht ohne Bedeutung, unter dieser Voraussetzung die kinetische Gastheorie zu entwickeln, und wie sich später zeigen wird, ist es dann wichtig, die Zahl der Zusammenstöße zu kennen, welche eine Molekel in der Sekunde mit anderen macht, und die wir kurz die Stoßzahl der Molekel nennen wollen.

Wir setzen ein homogenes Gas voraus, dem wir Molekeln zuschreiben, welche alle von derselben Beschaffenheit sind, und zwar seien sie Kugeln vom Durchmesser σ. Wiederum wollen wir die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit mit N bezeichnen. Nehmen wir nun an, sämtliche Molekeln seien über den Raum gleichmäßig verteilt, aber in vollkommener Ruhe, während nur eine Molekel mit der Geschwindigkeit c sich zwischen den anderen Gasmolekeln vorwärts bewegt, so erfolgt immer ein Zusammenstoß, so oft die Entfernung des Mittelpunktes der sich bewegenden Molekel mit einer ruhenden gleich σ wird. Würden wir demnach voraussetzen, daß sich ein ausdehnungsloser Punkt mit der Geschwindigkeit c durch die Molekeln bewege, daß aber die Molekeln nicht den Durchmesser, sondern den Radius σ besitzen, so würde dieser Punkt genau dieselbe Anzahl von Stößen machen, welche unsere bewegliche Molekel vollführt. Auch würde sich die Stoßzahl nicht ändern, wenn wir unserer beweglichen Molekel den Radius σ erteilen würden, die ruhenden Molekeln aber als Punkte ansehen.

Wir wollen für die Rechnung jenen Fall wählen, bei welchem wir uns die ruhenden Molekeln als Kugeln vom Radius σ, die bewegliche jedoch als Punkt denken. Wir fragen jetzt nach der Wahrscheinlichkeit, mit welcher der Punkt den Weg x ohne anzustoßen zurücklegt, und nennen dieselbe

$$W = f(x).$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß er den Weg $x + dx$ zurücklegt

$$W' = f(x + dx) = f(x) + f'(x)\,dx = W + \frac{dW}{dx}\,dx.$$

Die Wahrscheinlichkeit nun, daß der Punkt den Weg $x + dx$ zurücklegt, können wir als die Wahrscheinlichkeit zweier Ereignisse betrachten, nämlich, daß er sowohl den Weg x als auch den Weg dx zurücklegt. Es wird somit die Wahrscheinlichkeit, daß er den Weg $x + dx$ zurücklegt, gleich sein dem Produkte der Wahrscheinlichkeiten für den Weg x und für den Weg dx. Letztere Wahrscheinlichkeit sind wir aber in der Lage zu berechnen.

Wir legen senkrecht zur geradlinigen Bahn unseres Punktes zwei Ebenen in der Entfernung dx und um die Bahn als Achse eine Zylinderfläche vom Querschnitt 1. Die beiden Ebenen und der Zylinder begrenzen demnach ein Raumelement vom Volumen dx. In demselben befinden sich $N dx$ Molekeln. Diese stellen dem wandernden Punkte eine Fläche entgegen von der Größe $N\pi\sigma^2 dx$. Die Wahrscheinlichkeit, daß der wandernde Punkt den betrachteten Raum passieren kann, ist nun gleich dem Verhältnis der von Molekeln freien zur gesamten Fläche, die in unserem Falle gleich 1 ist. Die freie Fläche ist aber gleich $1 - N\pi\sigma^2 dx$, und das ist somit die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt den Weg dx zurücklegt. Sonach ist die Wahrscheinlichkeit, daß er den Weg $x + dx$ zurücklegt

$$W' = W(1 - N\pi\sigma^2 dx) = W + \frac{dW}{dx}\,dx,$$

woraus folgt, daß

$$\frac{dW}{dx}\,dx = -W N\pi\sigma^2 dx$$

oder, wenn wir durch dx kürzen,

$$\frac{dW}{W} = -N\pi\sigma^2 dx,$$

woraus wir durch Integration erhalten

$$l\,W = -N\pi\sigma^2 x + l\,C$$
$$W = C \cdot e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

Die willkürliche Konstante C bestimmen wir folgendermaßen. Die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt den Weg 0 zurücklegt, ist gleich 1. Es muß demnach

$$1 = C$$

sein, was für die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt den Weg x, ohne anzustoßen, zurücklegt

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

ergibt.

Wir wollen jetzt eine sehr große Zahl von möglichen Wegen, die eine Molekel im Laufe der Zeit zwischen je zwei Zusammenstößen zurücklegt, ins Auge fassen und den Mittelwert derselben suchen. Die Zahl dieser Wege sei n. Es ist dann die Zahl jener, welche kleiner als x sind, gleich der Gesamtzahl n, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, mit welcher die Molekel den Weg x, ohne anzustoßen, zurücklegt. Diese Zahl ist somit $n e^{-N\pi\sigma^2 x}$. Die Zahl jener Wege, welche kleiner sind als $x + dx$, ist analogerweise

$$n e^{-N\pi\sigma^2 (x + dx)} = n e^{-N\pi\sigma^2 x} \cdot e^{-N\pi\sigma^2 dx}$$
$$= n e^{-N\pi\sigma^2 x} (1 - N\pi\sigma^2 dx).$$

Diese Zahl ist wegen des größeren Weges natürlich kleiner als die frühere. Wollen wir demnach die Zahl der Wege kennen lernen, welche eine Länge zwischen x und $x + dx$ haben, so haben wir die Differenz der beiden gefundenen Ausdrücke zu bilden und erhalten

$$n e^{-N\pi\sigma^2 x} - n e^{-N\pi\sigma^2 x} (1 - N\pi\sigma^2 dx)$$
$$= n e^{-N\pi\sigma^2 x} N\pi\sigma^2 dx = n\alpha e^{-\alpha x} dx,$$

indem wir der Kürze halber

$$N\pi\sigma^2 = \alpha$$

setzen wollen. Integrieren wir diese Anzahl zwischen den Grenzen 0 und ∞, so muß dies natürlich wieder n ergeben, das heißt die Gesamtzahl aller Wege, was auch tatsächlich der Fall ist.

Bilden wir nun die Summe aller Wege und dividieren sie durch die Zahl derselben, so erhalten wir den mittleren Weg, welchen eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt. Um die Summe der Wege von einer bestimmten Länge zwischen

x und $x + dx$ zu bilden, haben wir deren Zahl mit x zu multiplizieren. Die Summe aller Wege wird demnach sein

$$n\alpha \int_0^\infty x e^{-\alpha x} dx = n\alpha \left[\frac{x e^{-\alpha x}}{-\alpha}\right]_0^\infty + n \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx$$

$$= \left[-\frac{n}{\alpha} e^{-\alpha x}\right]_0^\infty = \frac{n}{\alpha}.$$

Dividieren wir diesen Ausdruck durch die Zahl der Wege n, so bekommen wir die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N\pi\sigma^2}.$$

Die verschiedenen Geschwindigkeiten, welche die Molekel infolge der Zusammenstöße zu verschiedenen Zeiten hat, sollen den Mittelwert c besitzen, das heißt, es legt in der Zeiteinheit die Molekel den Weg $\bar{c}$ zurück. Der Mittelwert des Weges zwischen zwei Zusammenstößen ist nun $\frac{1}{N\pi\sigma^2}$. Folglich ist die Zahl der Zusammenstöße, welche die Molekel in der Sekunde macht, $\bar{c}$, dividiert durch die mittlere Weglänge l, das ist

$$Z = \frac{\bar{c}}{l} = N\pi\sigma^2\bar{c}.$$

Diese letzte Zahl können wir auf viel einfachere Weise finden, indem wir von folgender Vorstellung ausgehen. Wir haben schon früher erwähnt, daß es für die Rechnung gleichgültig ist, ob wir annehmen, eine Molekel von bestimmtem Radius bewege sich durch eine große Anzahl ruhender Molekeln von demselben Radius oder ein Punkt bewege sich durch dieselbe Anzahl von Molekeln von doppeltem Radius oder eine Molekel von doppeltem Radius bewege sich durch dieselbe Anzahl gleichmäßig verteilter ruhender Punkte.

In letztem Falle läßt sich nun die Rechnung folgendermaßen durchführen. Wir denken uns sämtliche Wege, welche die Molekel macht, zu einer großen geraden Linie aneinander gelegt. Dann wird für die Sekunde diese Gerade eine Länge von $\bar{c}$ besitzen, und unsere wandernde Molekel vom Radius σ wird als Spur einen Zylinder vom Querschnitt $\pi\sigma^2$ und der Länge $\bar{c}$ hinterlassen. Dessen Volumen wird demnach $\pi\sigma^2\bar{c}$ sein. Die Molekel wird nun

so viel Zusammenstöße auf diesem Wege machen, als Punkte in diesem Zylinder zu liegen kommen. Nun hatten wir aber die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit N genannt. Folglich befinden sich $N\pi\sigma^2\bar{c}$ Punkte in unserem Zylinder, und das ist auch gleichzeitig die Zahl der Zusammenstöße, welche die Molekel in der Sekunde macht. Bei dieser Überlegung haben wir allerdings in sehr einfacher Weise die Stoßzahl gefunden, doch ermöglicht sie uns nicht, die Wahrscheinlichkeit eines Weges von bestimmter Größe zu berechnen, den die Molekeln zurücklegen.

Die von uns gefundene Stoßzahl ist aber nicht identisch mit der Zahl der Stöße, welche eine Molekel erfährt in einem Gase, wo sämtliche Molekeln in Bewegung sind. Aber es ergibt eine leichte Überlegung, daß auch jetzt dieselbe Formel gilt, nur haben wir an Stelle der mittleren Geschwindigkeit $\bar{c}$ die mittlere relative Geschwindigkeit $\bar{r}$ einzuführen, welche eine Molekel gegenüber den anderen besitzt. Denn es ist ja klar, daß, wenn die ruhende Schar von Molekeln sich mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegen würde, die bewegliche Molekel mit einer anderen, daß der Effekt dann derselbe ist, als wären die ursprünglich ruhenden Molekeln wieder in Ruhe, während die bewegliche Molekel sich jetzt mit der relativen Geschwindigkeit gegen die ruhenden Molekeln bewegt.

Um nun die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel gegenüber den anderen zu finden, wollen wir folgendes Verfahren einschlagen. Wir denken uns vorerst zwei Geschwindigkeiten c_1 und c_2, welche den Winkel ϑ einschließen. Wir tragen dieselben von einem Punkte 0 aus als Strecken auf. Es ist dann die Verbindungsgerade der Endpunkte dieser Strecke die relative Geschwindigkeit r_1, und zwar ist nach einer bekannten Formel

$$r_1 = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2\,c_1\,c_2 \cos\vartheta}.$$

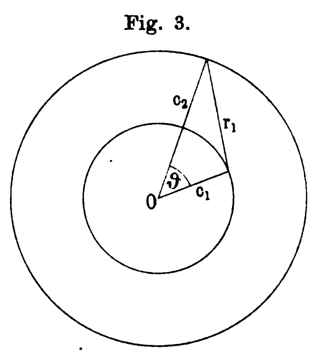
Je nach der Größe des Winkels ϑ wird demnach die relative Geschwindigkeit r_1 sich ändern, aber wir können wiederum den Mittelwert sämtlicher r_1 bilden. Auf diese Weise erhalten wir dann die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel von der Geschwindigkeit c_1 gegenüber Molekeln von der Geschwindigkeit c_2. Die Zahl der Molekeln von der Geschwindigkeit c_2 sei n. Dieselben können wir wieder als gleichmäßig verteilte Punkte auf einer Kugelfläche ansehen, deren Radius c_2 ist (Fig. 3). Die Zahl

jener Geschwindigkeiten, welche nun mit c_1 einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen, ist demnach

$$\frac{n}{2} \sin \vartheta \, d\vartheta .$$

Es ergibt sich dies aus derselben Überlegung, welche wir bereits im ersten Abschnitte gemacht haben. Der letztere Ausdruck gibt uns auch die Zahl sämtlicher relativen Geschwindigkeiten r_1, deren Komponenten Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ bilden. Integrieren wir diesen Ausdruck demnach von 0 bis π, so müssen wir wieder die Gesamtzahl n aller relativen Geschwindigkeiten erhalten. Wenn wir aber den gefundenen Ausdruck mit der relativen Geschwindigkeit r_1 multiplizieren und abermals von 0 bis π integrieren, so erhalten wir die Summe sämtlicher relativer Geschwindigkeiten, welche, durch deren Zahl n dividiert, die mittlere relative Geschwindigkeit r ergeben muß. Es ist demnach

Fig. 3.



$$r = \int_0^\pi \frac{r_1 \sin \vartheta \, d\vartheta}{2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2\, c_1 c_2 \cos \vartheta} \, \sin \vartheta \, d\vartheta$$

$$= \frac{1}{6\, c_1 c_2} \left[(c_1^2 + c_2^2 - 2\, c_1 c_2 \cos \vartheta)^{\frac{3}{2}} \right]_0^\pi .$$

Die relative Geschwindigkeit ist immer eine positive Größe. Wir müssen demnach den Ausdruck $(c_1^2 + c_2^2 - 2\, c_1 c_2 \cos \vartheta)^{\frac{3}{2}}$, der ja sowohl positiv als negativ sein kann, immer mit positivem Vorzeichen in die Rechnung einführen. Bei Einsetzung der Grenzen in die letzte Gleichung haben wir demnach zu beachten, ob $c_1 > c_2$ oder $c_1 < c_2$ ist. Im ersten Falle erhalten wir

$$r = \frac{3\, c_1^2 + c_2^2}{3\, c_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

und im zweiten

$$r = \frac{3\, c_2^2 + c_1^2}{3\, c_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Beide Formeln müssen natürlich für $c_1 = c_2$ denselben Ausdruck ergeben. Wir erhalten tatsächlich jedesmal $\frac{4}{3} c_1$. Würden wir sonach voraussetzen, sämtliche Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit c, so erhielten wir für die Stoßzahl einer Molekel

$$Z = N\pi\sigma^2 r = \tfrac{4}{3} N\pi\sigma^2 c.$$

Die mittlere Weglänge wäre dann

$$l = \frac{c}{Z} = \frac{3}{4\,N\pi\sigma^2}.$$

Das sind auch die Formeln, welche zuerst Clausius, dem das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten damals noch nicht bekannt war, für die mittlere Weglänge und die Stoßzahl der Molekeln aufgestellt hat.

Etwas langwieriger gestaltet sich die Berechnung der relativen Geschwindigkeit, wenn wir das Maxwellsche Verteilungsgesetz berücksichtigen. Das, was wir zu suchen haben, ist der Mittelwert $\bar{r}$ aller relativen Geschwindigkeiten r. Wir gehen dabei so vor, daß wir vorerst die relative Geschwindigkeit einer Molekel von der Geschwindigkeit c_1 gegenüber allen übrigen bestimmen. Dabei besitzen die anderen Molekeln alle möglichen Geschwindigkeiten zwischen 0 und ∞. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeit zwischen c_2 und $c_2 + dc_2$ besitzt,

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\, c_2^2\, e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}}\, dc_2.$$

Dies wird auch die Wahrscheinlichkeit sein für jene relative Geschwindigkeit r, welche eine Molekel von der Geschwindigkeit c_1 gegenüber sämtlichen von der Geschwindigkeit zwischen c_2 und $c_2 + dc_2$ besitzt. Wenn wir demnach diese Wahrscheinlichkeit mit r multiplizieren und zwischen 0 und ∞ integrieren, so erhalten wir die relative Geschwindigkeit einer Molekel von der Geschwindigkeit c_1 gegenüber sämtlichen anderen Molekeln. Nun ist bei der Integration zu beachten, daß wir für den Wert r verschiedene Formeln einzusetzen haben, je nachdem $c_1 \gtrless c_2$ ist. Ist nämlich $c_2 < c_1$, so gilt für r die Gleichung (10), ist $c_2 > c_1$, so haben wir die Gleichung (11) zu benutzen. Die von uns auf diese Art erhaltene relative Geschwindigkeit, welche wir mit $\bar{r}_1$ bezeichnen wollen, läßt sich demnach folgendermaßen darstellen

$$\bar{r}_1 = \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\left[\int_0^{c_1} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_2^2 e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}} dc_2 + \int_{c_1}^{\infty} \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2} c_2^2 e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}} dc_2\right].$$

Wollen wir nun die mittlere relative Geschwindigkeit $\bar{r}$ einer Molekel gegenüber allen anderen kennen lernen, so haben wir noch den Mittelwert sämtlicher $\bar{r}_1$ zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeit zwischen c_1 und $c_1 + dc_1$ besitzt, ist nach dem Früheren wieder $\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha^2}} dc_1$, und dies ist auch wieder die Wahrscheinlichkeit für die relative Geschwindigkeit $\bar{r}_1$. Wenn wir demnach diesen Ausdruck mit $\bar{r}_1$ multiplizieren und noch einmal von 0 bis ∞ integrieren, so bekommen wir schließlich den gewünschten Wert $\bar{r}$. Dieser läßt sich folgendermaßen darstellen. Es ist

$$\bar{r} = \frac{16}{\pi \alpha^6}(J_1 + J_2).$$

Dabei haben die Integrale J_1 und J_2 folgende Bedeutung. Es ist

$$J_1 = \int_0^{\infty} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha^2}} dc_1 \int_0^{c_1} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_2^2 e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}} dc_2$$

und

$$J_2 = \int_0^{\infty} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha^2}} dc_1 \int_{c_1}^{\infty} \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2} c_2^2 e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}} dc_2.$$

In dem Ausdruck J_1 hat c_1 alle Werte zwischen 0 und ∞ anzunehmen, während c_2 alle Werte zu durchlaufen hat, welche kleiner als c_1 sind. Vertauschen wir demnach die Integrationsordnung, so hat c_2 alle Werte von 0 bis ∞ und für jedes c_2 jedoch, c_1 alle Werte anzunehmen, die größer als c_2 sind. Danach erhalten wir also auch

$$J_1 = \int_0^{\infty} c_2^2 e^{-\frac{c_2^2}{\alpha^2}} dc_2 \int_{c_2}^{\infty} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha^2}} dc_1.$$

In einem bestimmten Integral ist es aber gleichgültig, wie wir die Variable bezeichnen. Wir können sonach in dem letzteren Ausdruck nach Boltzmanns Vorgang c_1 mit c_2 ohne weiteres ver-

tauschen. Dadurch erhalten wir aber ein Integral, welches vollkommen übereinstimmt mit J_2, was sehr wichtig ist, weil uns auf diese Weise seine Auswertung ermöglicht wird. Demnach wird

$$\bar{r} = \frac{32}{\pi \alpha^6} J_2.$$

Bei der Berechnung des J_2 gelangen wir nun zu lauter Integralen, die wir bereits im 5. Abschnitt erledigt haben. Das schließliche Resultat ist

$$J_2 = \frac{\alpha^7 \sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}}$$

und

$$\bar{r} = \frac{4\alpha}{\sqrt{2\pi}}.$$

Im 5. Abschnitt fanden wir nun, daß die wahrscheinlichste Geschwindigkeit α mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{c}$ in der Beziehung stand

$$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Wir können demnach α ersetzen durch $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\bar{c}$ und erhalten so

$$\bar{r} = \bar{c}\sqrt{2}.$$

Daraus ergibt sich für die Stoßzahl einer Molekel

$$Z = N\pi\sigma^2\bar{r} = \sqrt{2}N\pi\sigma^2\bar{c}$$

und für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{\bar{c}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2}.$$

Dies ist jener Wert der mittleren Weglänge, der zuerst von Maxwell berechnet worden ist.

Es ist also der Unterschied für den Zahlenwert zwischen der Clausiusschen und Maxwellschen Formel für die mittlere Weglänge nicht groß. Die eine trägt den Zahlenfaktor $\frac{3}{4} = 0{,}75$, die andere $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$. Bedenkt man, wieviel umständlicher die Rechnung mit Zuhilfenahme des Maxwellschen Verteilungsgesetzes sich gestaltet gegenüber der Annahme, sämtliche Molekeln

besäßen dieselbe Geschwindigkeit, so ist leicht einzusehen, daß es in vielen Fällen, ohne daß wir ein wesentlich anderes Resultat zu erwarten haben, für die Rechnung von großem Vorteil sein wird, vom Maxwellschen Verteilungsgesetze abzusehen und allen Molekeln gleiche Geschwindigkeit zuzuschreiben.

7. Spezifische Wärme.

Wir haben schon früher (1. Abschnitt) gesehen, daß der gesamte Energieinhalt eines Gases durch die kinetische Energie der Molekeln gegeben ist. Wir betrachten im folgenden die Masseneinheit eines Gases. Für dieselbe wird also

$$mn = 1$$

und die Gleichung (3)

$$pv = \frac{\overline{c^2}}{3}.$$

Die im Gase enthaltene kinetische Energie ist aber

$$\frac{\overline{c^2}}{2} = \tfrac{3}{2} pv.$$

Drücken wir die Temperatur in Celsiusgraden aus, so läßt sich das Boyle-Charlessche Gesetz in der Form

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

schreiben, wobei wir unter $\alpha = 0{,}00366$ den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und unter t die Temperatur in Celsiusgraden verstehen. Danach können wir also auch

$$\frac{\overline{c^2}}{2} = \frac{\overline{c_0^2}}{2} (1 + \alpha t)$$

setzen. Es ist somit $\frac{\overline{c_0^2}}{2}$ der Wärmeinhalt oder die gesamte kinetische Energie der Masseneinheit des Gases bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Ferner ist $\frac{\overline{c_0^2}\,\alpha}{2}$ die Energie oder der Zuwachs der Energie, welchen das Gas erfährt, wenn wir seine Temperatur um einen Celsiusgrad erhöhen. Bleibt dabei das Volumen des Gases konstant, so wird gar keine äußere Arbeit geleistet. Es wird demnach die ganze dem Gase zugeführte Wärme

lediglich dazu verwendet, die kinetische Energie der Molekeln zu erhöhen, oder wie man häufig sagt, die innere Energie zu vergrößern. Die so zugeführte Wärmemenge ist aber nichts anderes als die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen. Bezeichnen wir dieselbe mit γ, so haben wir

$$\gamma = \frac{\overline{c_0^2}\,\alpha}{2},$$

falls wir die spezifische Wärme in mechanischem Maß ausdrücken. Geben wir dieselbe aber, wie es gewöhnlich geschieht, in Kalorien an, so wird

$$\gamma = \frac{\overline{c_0^2}\,\alpha}{2A} = J\alpha\frac{\overline{c_0^2}}{2},$$

wenn wir unter A das mechanische Wärmeäquivalent verstehen, mithin mit J dessen reziproken Wert, das ist das kalorische Arbeitsäquivalent, bezeichnen.

Halten wir den Druck eines Gases konstant, so folgt aus der eben verwendeten Form des Boyle-Charlesschen Gesetzes

$$v = v_0\,(1 + \alpha t).$$

Es nimmt also bei der Temperaturerhöhung um 1° das Volumen um $v_0\alpha$ zu. Gleichzeitig ist der äußere Druck p, welcher auf dem Gase lastet, zu überwinden, mithin die Arbeit $p v_0 \alpha$ zu leisten. Wenn wir demnach die Temperatur eines Gases bei konstantem Druck um 1° erhöhen, so haben wir nicht nur die Wärmemenge zuzuführen, welche notwendig ist zur Erhöhung der kinetischen Energie der Molekeln, sondern auch noch eine Wärmemenge, welche notwendig ist, um die äußere Arbeit $p v_0 \alpha$ zu leisten. Drücken wir dieselbe wieder in Wärmemaß aus, so wird sie $J p v_0 \alpha$, und es ist die gesamte zugeführte Wärmemenge

$$\Gamma = \gamma + J p v_0 \alpha = J\alpha\frac{\overline{c_0^2}}{2} + J\alpha\frac{\overline{c_0^2}}{3} = \tfrac{5}{8} J\alpha\frac{\overline{c_0^2}}{2}$$

indem ja

$$p v_0 = \frac{\overline{c_0^2}}{3}$$

ist.

Für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ergibt sich somit

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = \tfrac{5}{3}.$$

Haben wir zwei verschiedene Gase, so gilt für dieselben bei gleicher Temperatur (2. Abschnitt)

$$\frac{m_1 \overline{c_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{c_2^2}}{2}.$$

Daraus würde folgen, daß die Molekularwärmen für alle Gase gleich sind, was also ein Analogon zum Dulong-Petitschen Gesetze wäre, welches für feste Körper aussagt, daß für alle Körper die Wärmekapazität eines Atoms dieselbe sei.

Ferner müssen sich nach der Regel von Avogadro die Gewichte verschiedener Gase, deren Volumina gleich sind, wie die Molekulargewichte verhalten, woraus wir den weiteren Schluß ziehen können, daß die Wärmekapazitäten der Gase verkehrt proportional den Molekulargewichten sind. Das, was wir hier abgeleitet haben, trifft auch tatsächlich für verschiedene Gase zu, wie zum Beispiel für den Quecksilberdampf, den Dampf des Cadmiums und für jene Bestandteile der atmosphärischen Luft, welche in jüngerer Zeit gefunden worden sind, das Argon, Helion, Krypton, Xenon usw., das ist bei den sogenannten einatomigen Gasen. Darunter verstehen wir Gase, deren Molekeln nur aus einem Atom bestehen.

Für die weitaus größere Zahl der Gase treffen jedoch die Verhältnisse, die wir soeben abgeleitet haben, nicht zu. Weder ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen $\frac{5}{3}$, sondern kleiner, noch bestätigt sich das Analogon zum Dulong-Petitschen Gesetze.

Um nun die bestehenden Abweichungen zu erklären, hat schon Clausius behauptet, daß man einen Unterschied machen müsse zwischen der gesamten Energie der Molekel H und der Energie der fortschreitenden Bewegung derselben K. Bei unseren Untersuchungen haben wir nämlich als Energie der Molekel lediglich jene kinetische Energie in Rechnung gezogen, welche aus der Bewegung ihres Schwerpunktes folgt, wir haben aber nicht beachtet, daß noch andere Bewegungen vorhanden sein können,

z. B. Rotation der Molekel um ihren Schwerpunkt, ferner Bewegungen der einzelnen Teile der Molekel, der Atome, gegen den Schwerpunkt. Für die fortschreitende Bewegung allein ist die Energie der Masseneinheit des Gases

$$K = \frac{\overline{c_0^2}}{2},$$

die gesamte Energie hingegen

$$H = K + k,$$

wobei wir unter k jenen Teil der Energie verstehen, der sich auf die sogenannte innere Bewegung der Molekeln bezieht. Während wir demnach früher für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$\gamma = \frac{J\alpha\,\overline{c_0^2}}{2} = J\alpha K$$

bekamen, haben wir jetzt

$$\gamma = \frac{J\alpha\,\overline{c_0^2}}{2} + J\alpha k = J\alpha H$$

zu setzen. Γ erhalten wir dann, wenn wir zu γ noch die Wärmemenge hinzufügen, welche zur Leistung äußerer Arbeit notwendig ist. Es ist demnach

$$\Gamma = \gamma + Jpv_0\alpha = \tfrac{5}{3}\frac{J\alpha\,\overline{c_0^2}}{2} + J\alpha k.$$

Schreiben wir somit $\gamma = J\alpha H$, $\Gamma = J\alpha H + \tfrac{2}{3}J\alpha K$, so ergibt sich

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = 1 + \tfrac{2}{3}\frac{K}{H} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

oder

$$\frac{K}{H} = \tfrac{3}{2}\left(\frac{\Gamma}{\gamma} - 1\right) = \tfrac{3}{2}\left[\frac{\Gamma_1 - \gamma_1}{\gamma_1}\right].$$

Unter Γ_1 und γ_1 wollen wir die spezifischen Wärmen, bezogen auf die Volumeinheit, verstehen, während Γ und γ, wie aus dem Früheren hervorgeht, auf die Gewichtseinheit bezogen sind. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen ändert sich selbstverständlich nicht, ob wir es auf die Gewichts- oder Volumeinheit beziehen. Die beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen unterscheiden sich nun lediglich durch die

äußere Arbeit, welche bei der Ausdehnung des Gases zu leisten ist. Bezogen auf gleiche Volumina ist diese Ausdehnung für alle Gase gleich. Wir können daher sagen, „das Verhältnis $\frac{K}{H}$ ist umgekehrt proportional der nach der Volumeinheit gerechneten wahren spezifischen Wärme der Gase". Unter der wahren spezifischen Wärme ist dabei jene bei konstantem Volumen gemeint.

Nach den von uns eingeführten Bezeichnungen muß das Verhältnis $\frac{K}{H}$ zwischen 0 und 1 liegen. Folglich muß nach Gleichung (12) $\frac{\Gamma}{\gamma}$ immer größer als 1, aber immer kleiner als $\frac{5}{3}$ sein. Das ist eine Folgerung, die sich ausnahmslos bestätigt, die wir demnach auch als eine kräftige Stütze für die kinetische Gastheorie betrachten können. Wir kennen keine andere Theorie, aus welcher diese Beziehung direkt zu folgern wäre.

8. Innere Reibung.

Gerade so wie die einzelnen Teilchen einer Flüssigkeit, welche sich in einem Gefäße in Bewegung befindet und sich selbst überlassen ist, allmählich zur Ruhe kommen, so geschieht dies auch in einem Gase. Würden gar keine Kräfte auf die Flüssigkeits- bzw. Gasteilchen wirken, so müßten sie sich in Ewigkeit fortbewegen. Da sie aber in Wirklichkeit zur Ruhe kommen, so muß ihnen kinetische Energie entzogen und in eine andere Form der Energie verwandelt werden, die hier als Wärme auftritt. Diese Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme wird verursacht durch Widerstandskräfte, welche die einzelnen Teilchen des Gases aufeinander ausüben, und zwar pflegen wir diesen Vorgang mit dem Namen innere Reibung zu bezeichnen.

Um ein klares Bild davon zu erhalten, denken wir uns zwei ebene Platten, welche einander parallel sind und sich in sehr geringem Abstande voneinander befinden. Zwischen den beiden Platten sei ein Gas. Denken wir uns nun die eine Platte fest, die andere aber parallel zu sich selbst in ihrer eigenen Ebene fortbewegt, so wird durch das Vorhandensein des Gases auf die sich bewegende Platte ein Widerstand ausgeübt, während die

ruhende Platte in entgegengesetzter Richtung einen Zug erfährt. Diese liege in der xy-Ebene eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, die bewegliche wandere mit der konstanten Geschwindigkeit u parallel zur x-Achse. Die Erfahrung zeigt, daß die unmittelbar an die Platte anliegende Gasschicht die jeweilige Geschwindigkeit der Platte selbst besitzt. Die zwischen den beiden Platten liegenden Gasschichten haben demnach in unserem Falle Geschwindigkeiten zwischen 0 und u, und zwar lehrt die experimentelle Untersuchung, daß der Übergang der Geschwindigkeit von der unteren zur oberen Platte linear erfolgt. Nennen wir den Abstand der beiden Platten z, so verstehen wir unter $\frac{u}{z}$ das Geschwindigkeitsgefälle in unserem Gas.

Es hat nun schon Newton gezeigt, daß der Widerstand R, welcher auf die obere Platte verzögernd wirkt, per Flächeneinheit proportional dem Geschwindigkeitsgefälle im Gase ist. Wir können somit

$$R = -\eta \frac{u}{z}$$

setzen, wenn η die entsprechende Proportionalitätskonstante ist, welche den Namen Koeffizient der inneren Reibung oder kurz Reibungskoeffizient führt.

Herrscht irgend ein Geschwindigkeitsgefälle in einem Gas, so können wir immer parallel der Geschwindigkeitsrichtung uns das Gas in Schichten zerlegt denken, und für jede einzelne Gasschicht gilt dann, daß die schnellere von der langsameren eine Verzögerung erlangt, die langsamere aber durch die schnellere eine Beschleunigung erfährt. Auch hier können wir den Begriff der inneren Reibung aufstellen und sagen, daß diese Beschleunigung bezüglich Verzögerung per Flächeneinheit gegeben ist durch

$$R = -\eta \frac{du}{dz},$$

indem wir mit $\frac{du}{dz}$ ebenfalls das Geschwindigkeitsgefälle bezeichnen können. $\frac{du}{dz}$ kann sich im Gas sowohl mit der Zeit als auch mit dem Orte ändern.

Wenn irgend eine Kraft auf eine Masse wirkt, so erteilt sie derselben eine Bewegungsgröße, und es ist der Zuwachs der Bewegungsgröße in der Zeiteinheit gleichzeitig das Maß für die Größe der Kraft. Wir können demnach auch so sagen, die Kraft ist gleich der in der Zeiteinheit an die Masse übertragenen Bewegungsgröße. Wenn wir demnach noch einmal den Fall unserer zwei Platten in Betracht ziehen, so muß der oberen Platte beständig Bewegungsgröße entzogen werden, und dieser Verlust an Bewegungsgröße muß sich erklären durch die Bewegung der Gasmolekeln zwischen den beiden Platten.

Diese Erklärung mit Hilfe der kinetischen Gastheorie zu geben, ist zuerst Maxwell gelungen. Er verfolgte dabei etwa folgenden Weg. Von jeder Gasschichte geht in jeder Sekunde eine bestimmte Menge von Molekeln aus. Ist das Gas in Ruhe, so sind die Geschwindigkeiten der Molekeln nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt. Ist es jedoch in Bewegung, so muß die Geschwindigkeitskomponente der einzelnen Gasmolekeln im Mittel in der Richtung der Bewegung des Gases größer sein als entgegengesetzt. Kommen demnach Molekeln in schnellere Schichten, so wird durch die Zusammenstöße ihre Bewegungsgröße vermehrt, während sie selbst der Schichte Bewegungsgröße entziehen. Kommen sie hingegen aus einer schnelleren Schichte in eine langsamere, so teilen sie infolge ihrer größeren Geschwindigkeit den langsameren Molekeln Bewegungsgröße mit, und es erfährt dadurch diese Schichte eine Beschleunigung.

Wir wollen nun annehmen, daß die sichtbare Bewegung des Gases parallel zur x-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystemes erfolgt. Die Geschwindigkeit des Gases in der xy-Ebene sei u_0, in irgend einer anderen parallelen Ebene sei sie gegeben durch

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z.$$

Ist demnach, wie wir annehmen wollen, $\frac{du}{dz}$ positiv, das heißt, wächst die Geschwindigkeit mit zunehmender Ordinate z, so wird jene Schichte, welche die xy-Ebene von unten begrenzt, durch die darunter liegende Schichte eine Verzögerung erfahren, während die darunter liegende Schichte die entsprechende Beschleunigung erlangt. Die Größe der inneren Reibung wird nun gegeben sein

3*

durch die Bewegungsgröße, welche per Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der xy-Ebene wandert. Durch die hin und her fliegenden Molekeln wird nun sowohl Bewegungsgröße von unten nach oben als von oben nach unten getragen. Die Größe der inneren Reibung erhalten wir somit, wenn wir die algebraische Summe dieser beiden Bewegungsgrößen bilden.

Es seien nun in der Volumeneinheit des Gases ν Molekeln vorhanden, welche eine Geschwindigkeitskomponente ζ parallel zur z-Achse und eine Komponente ξ' parallel zur x-Achse besitzen. Von diesen Molekeln werden somit $\nu\zeta$ in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der xy-Ebene, falls ζ positiv ist, von unten nach oben passieren. Jede dieser Molekeln besitzt parallel zur x-Achse eine Bewegungsgröße $m\xi'$, wenn m wieder die Masse einer Molekel bedeutet. Die gesamte Bewegungsgröße parallel zur x-Achse, welche von diesen Molekeln in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird, ist $\nu m\zeta\xi'$, und wenn wir über sämtliche Molekeln summieren, wobei wir alle positiven und negativen ζ in Betracht ziehen, so ergibt dieser Ausdruck die gesamte Bewegungsgröße parallel zur x-Achse, welche per Flächeneinheit in der Zeiteinheit durch die xy-Ebene getragen wird. Das ist aber gleichzeitig die Größe der inneren Reibung R. Es ist somit

$$R = \Sigma\nu m\zeta\xi'.$$

Die Komponente ξ' setzt sich nun zusammen aus der Geschwindigkeit ξ, welche die Molekel infolge ihrer Wärmebewegung hat, und aus der sichtbaren Geschwindigkeit u, welche das Gas parallel zur x-Achse besitzt. Es ist also

$$\xi' = u + \xi,$$

folglich

$$R = \Sigma\nu m\zeta u + \Sigma\nu m\zeta\xi.$$

Das zweite Glied unserer Summe ist gleich Null, da für ein bestimmtes ξ ebenso viele positive als negative ζ vorhanden sind. Im ersten Gliede der Summe ist aber, wie bereits erwähnt,

$$u = u_0 + \frac{du}{dz}z.$$

Dies ergibt

$$R = \Sigma\nu m\zeta u_0 + \Sigma\nu m\zeta z\frac{du}{dz}.$$

Wiederum ist das erste Glied unserer Summe gleich Null, weil ζ mit gleicher Wahrscheinlichkeit positiv oder negativ ist. Im zweiten Gliede ist die Größe m und $\frac{du}{dz}$ konstant, kann daher vor das Summenzeichen gesetzt werden. Wir haben somit

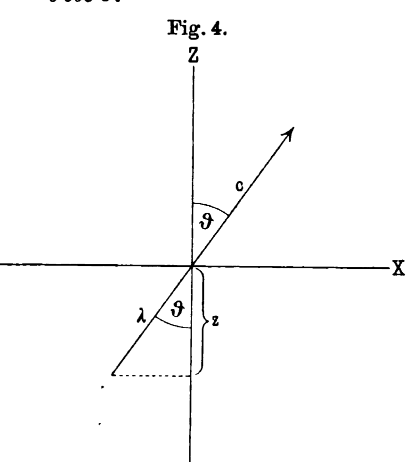
$$R = m \frac{du}{dz} \Sigma \nu \zeta z \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Besitzt eine Molekel die Geschwindigkeit c und schließt ihre Richtung (Fig. 4) mit der z-Achse den Winkel ϑ ein, so ist

$$\zeta = c \cos \vartheta.$$

Nehmen wir ferner an, eine jede Molekel besitze im Durchschnitt die sichtbare Geschwindigkeit jener Schichte, in welcher sie den letzten Zusammenstoß erfahren hat, so ist in Gleichung (13) für z jene Tiefe anzugeben, in welcher dieser letzte Zusammenstoß stattgefunden hat. Hat nun der Weg, den die Molekel von diesem Zusammenstoß bis zum Passieren der xy-Ebene zurücklegt, die Länge λ, so ist

Fig. 4.



$$z = -\lambda \cos \vartheta$$

zu setzen. Danach wird Gleichung (13)

$$R = -m \frac{du}{dz} \Sigma \nu c \lambda \cos^2 \vartheta.$$

Unter ν verstehen wir dabei die Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeit c besitzen, deren Richtung mit der z-Achse den Winkel ϑ einschließt, und welche nach ihrem Zusammenstoße bis zum Passieren der xy-Ebene den Weg λ zurückgelegt haben.

Führen wir nun die Summierung durch über alle möglichen Winkel bei einem bestimmten c und bestimmten λ, so können wir

uns die Geschwindigkeitsrichtungen der verschiedenen Molekeln wiederum gleichförmig über eine Kugelfläche verteilt denken. Wir bekommen dann für die Zahl jener, die einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen, einen Ausdruck, welcher gleich ist der Gesamtzahl der vorhandenen Richtungen, multipliziert mit $\frac{1}{2} \sin\vartheta \, d\vartheta$ (siehe Abschnitt 1). Wenn wir demnach schreiben

$$R = -\frac{m}{2}\frac{du}{dz} \Sigma \nu c \lambda \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta$$

und diesen Ausdruck nach ϑ zwischen 0 und π integrieren, so erhalten wir

$$R = -\frac{m}{2}\frac{du}{dz} \Sigma \nu c \lambda \int_0^\pi \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta =$$

$$= -\frac{m}{2}\frac{du}{dz} \Sigma \nu c \lambda \left[-\frac{\cos^3\vartheta}{3}\right]_0^\pi = -\frac{m}{3}\frac{du}{dz} \Sigma \nu c \lambda.$$

Um aus dieser Formel den Wert der inneren Reibung zu bestimmen, haben wir also noch die Mittelwerte über c und λ zu bilden. Die Summe $\Sigma \nu c \lambda$ hat nämlich folgende Bedeutung. Unter ν verstehen wir jetzt die Zahl jener Molekeln in der Volumeinheit, denen eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ zukommt und die von ihrem letzten Zusammenstoß bis zum Passieren der xy-Ebene den Weg λ zurücklegen. λ kann nun alle Werte von 0 bis ∞ besitzen. Es ist daher unsere Summierung erstens über sämtliche λ von 0 bis ∞ bei einem bestimmten Werte des c durchzuführen, dann erstreckt sie sich über sämtliche c mit den Grenzen 0 und ∞. Dabei ist natürlich zu beachten, daß für ein bestimmtes c die mittlere Weglänge eine andere ist als das, was wir im allgemeinen unter mittlerer Weglänge verstehen. Diese ändert sich mit dem Werte des c selbst. Allerdings werden wir einen angenäherten Wert der inneren Reibung erhalten, wenn wir die Summierung einfach so durchführen, daß wir für λ direkt die mittlere Weglänge l, für c die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ und für n die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit N einführen. Danach wird dann

$$R = -\frac{Nm\bar{c}l}{3}\frac{du}{dz}.$$

Vergleichen wir nun diesen Ausdruck mit der oben aufgestellten Gleichung

$$R = -\eta \frac{du}{dz},$$

so ergibt sich für den Reibungskoeffizienten

$$\eta = \frac{1}{3} Nm\bar{c}l.$$

Da aber $Nm = \varrho$ die Dichte des Gases ist, so ist auch

$$\eta = \frac{1}{3} \varrho \bar{c} l.$$

Wie schon erwähnt, ist dies nur eine angenäherte Formel. Wir wollen deshalb noch zeigen, wie man den wahren Mittelwert von $\Sigma \nu c \lambda$ bildet. Unsere Molekel legt in der Sekunde den Weg c zurück. Ist dabei der Mittelwert des λ $\bar{\lambda}$, so ist die Zahl der Stöße, welche die Molekel in der Sekunde erfährt,

$$Z = \frac{c}{\bar{\lambda}}$$

oder

$$\bar{\lambda} = \frac{c}{Z}.$$

Führen wir den Mittelwert von λ in unsere Summenformel ein, so wird sie $\sum \frac{\nu c^2}{Z}$. In derselben bedeutet jetzt ν die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen, während die Stoßzahl Z, wie wir in Abschnitt 6 gefunden haben, durch die Gleichung

$$Z = N\pi\sigma^2 \bar{r}_1$$

gegeben ist. Führen wir in dem Ausdruck, welchen wir für $\bar{r}_1$ ebendaselbst gefunden haben, die Integration nach c_2 durch und setzen wir an Stelle von c_1 den Buchstaben c, so gelangen wir zur Formel

$$\bar{r}_1 = \frac{\alpha e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(c + \frac{\alpha^2}{2c}\right) \int_0^{\frac{c}{\alpha}} e^{-y^2} dy,$$

wenn wir $\frac{c_2}{\alpha} = y$ setzen. Führen wir nun die neue Variable $x = \frac{c}{\alpha}$ ein, so ergibt dies

$$\bar{r}_1 = \alpha \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(x + \frac{1}{2x}\right) \int_0^x e^{-y^2} dy =$$

$$= \frac{\alpha x}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{x} e^{-x^2} + \left(2 + \frac{1}{x^2}\right) \int_0^x e^{-y^2} dy\right] = \frac{\alpha x}{\sqrt{\pi}} \psi(x).$$

Die Stoßzahl einer Molekel von der Geschwindigkeit c ist sodann

$$Z = N \pi \sigma^2 \bar{r}_1 = N \sqrt{\pi}\, \sigma^2 \alpha x \psi(x).$$

Bilden wir nun unsere Summenformel, so erhalten wir dem Vorhergehenden entsprechend

$$\sum \frac{\nu c^2}{Z} = \sum \frac{\nu c^2}{N \sqrt{\pi}\, \sigma^2 \alpha x \psi(x)}.$$

In dieser Gleichung haben wir jetzt unter ν die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zu verstehen, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen. Es ist demnach

$$\nu = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\, \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

Danach wird der Ausdruck unter dem Summenzeichen

$$\frac{4 c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc}{\pi \sigma^2 \alpha^4 x \psi(x)} = \frac{4 \alpha x^3 e^{-x^2} dx}{\pi \sigma^2 \psi(x)}.$$

Die Summation verwandelt sich jetzt in eine Integration, indem wir den letzten Ausdruck zwischen 0 und ∞ zu integrieren haben. Daraus ergibt sich für die innere Reibung die Formel

$$R = -\frac{m}{3} \frac{du}{dz} \frac{\alpha}{\pi \sigma^2} \int_0^\infty \frac{4x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} dx.$$

Aus Abschnitt 5 wissen wir, daß

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \bar{c},$$

desgleichen ist nach Abschnitt 6

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2}.$$

Führen wir diese Größen in unsere letzte Gleichung ein, so können wir auch schreiben

$$R = -k N m \bar{c} l,$$

wobei

$$k = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty \frac{4 x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} d x.$$

Werten wir das bestimmte Integral numerisch aus, so wird nach Boltzmann, wenn wir den Reibungskoeffizienten

$$\eta = k \varrho \bar{c} l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

schreiben, die Konstante $k = 0{,}350271$. Es unterscheidet sich diese Größe nicht wesentlich von $\frac{1}{3}$, so daß wir auch an diesem Beispiel wieder zur Genüge erkennen, daß wir auch ohne Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, lediglich unter Voraussetzung gleicher Geschwindigkeit der Molekeln, zu Werten gelangen, welche in vielen Fällen vollkommen befriedigend sind. Dabei zeichnet sich die letztere Art zu rechnen in der Regel durch große Einfachheit aus, während die Anwendung des Maxwellschen Gesetzes häufig zu langwierigen rechnerischen Schwierigkeiten führt.

Setzen wir in die Gleichung (14) den Wert für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2},$$

den wir früher (Abschnitt 6) gefunden haben, ein und überlegen, daß $\varrho = N m$ ist, so resultiert

$$\eta = \frac{k N m \bar{c}}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2} = \frac{k m \bar{c}}{\sqrt{2}\, \pi \sigma^2}.$$

In dieser Form sagt die Gleichung ein sehr überraschendes Resultat aus, welches ebenfalls zuerst von Maxwell entdeckt wurde, daß nämlich die innere Reibung eines Gases von dessen Dichte oder, was auf dasselbe hinauskommt, vom Druck un-

abhängig ist, vorausgesetzt, daß wir das Gas auf einer konstanten Temperatur halten, indem dann alle den Reibungskoeffizienten bestimmenden Stücke konstante Größen sind. In der Tat haben dann die Beobachtungen, welche zuerst von O. E. Meyer und Maxwell angestellt wurden, innerhalb großer Druckintervalle die Richtigkeit des theoretischen Ergebnisses bestätigt.

Aus unserer Formel geht ferner hervor, daß der Reibungskoeffizient eines Gases eine Funktion der Temperatur ist, indem ja die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ mit der Temperatur zunimmt, und zwar so, daß $\bar{c}$ proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ist. Es haben auch alle Untersuchungen über die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur gezeigt, daß sie mit wachsender Temperatur zunimmt, daß jedoch die Proportionalität zwischen Reibungskoeffizient und Quadratwurzel aus absoluter Temperatur nicht vorhanden ist, sondern daß in der Regel die Reibung rascher wächst als die Wurzel aus der absoluten Temperatur. Es läßt sich diese Erscheinung auf die Art erklären, daß die mittlere Weglänge l selbst eine Funktion der Temperatur ist. Bei unserer einfachen Vorstellung über den Mechanismus eines Gases ist die mittlere Weglänge von der Temperatur des Gases unabhängig. Aber wir werden später sehen, daß es nicht genügt, die Gasmolekeln lediglich als vollkommen elastische Kugeln zu betrachten, sondern daß wir den Molekeln auch Anziehungskräfte zuschreiben müssen, welche bereits in Wirkung treten, bevor zwei Molekeln einander berühren.

Gleichung (14) läßt sich auch schreiben

$$l = \frac{\eta}{k \varrho \bar{c}}.$$

Nun wissen wir aber, daß sowohl η als auch ϱ und $\bar{c}$ der Messung zugängliche Größen sind. Daraus folgt also, daß auch die mittlere Weglänge zahlenmäßig bestimmt werden kann. So findet man zum Beispiel für atmosphärische Luft, bei welcher wir allerdings den berechneten Wert der mittleren Weglänge als den Mittelwert der Wege, die den einzelnen Gasen, die die Luft enthält, zukommen, betrachten müssen,

$$l = 95 . 10^{-7} \text{ cm}.$$

Es gilt dies für die Temperatur 0° C. Für dieselbe Temperatur finden wir dann für die Zahl der Zusammenstöße einer Luftmolekel in der Sekunde

$$\frac{c}{l} = 4700 \text{ Mill.}$$

Die kinetische Gastheorie hat uns bis jetzt den Weg zu drei wichtigen und interessanten Größen gebahnt, nämlich zur Geschwindigkeit, mittleren Weglänge und Stoßzahl der Molekeln.

9. Wärmeleitung.

Stehen verschiedene Punkte eines Gases auf verschiedener Temperatur, so treten Wärmeströmungen auf, und wenn nicht gleichzeitig Strömungen im Gase vorkommen, so pflegen wir zu sagen, daß die Wärme durch Leitung übertragen wird. Je mehr Wärme unter sonst gleichen Verhältnissen durch eine bestimmte Fläche in der Zeiteinheit wandert, desto größer ist das Wärmeleitungsvermögen des betreffenden Körpers. Wir können nun erfahrungsgemäß die Wärmemenge dW, welche durch ein Flächenelement $dx\,dy$ wandert, proportional dem Temperaturgefälle in der Richtung der Normalen zu unserem Flächenelement, also proportional $-\frac{dT}{dz}$ setzen, wenn wir mit T die Temperatur bezeichnen. Es ist daher

$$dW = -k\frac{dT}{dz}\,dx\,dy.$$

Ist in allen Punkten der xy-Ebene das Temperaturgefälle dasselbe, so wandert in der Sekunde durch die Flächeneinheit der Ebene die Wärmemenge

$$W = -k\frac{dT}{dz}.$$

Das negative Vorzeichen wählen wir, weil bei ansteigender Temperatur die Wärme entgegengesetzt der Richtung der z-Achse durch die xy-Ebene wandert. Wird $\frac{dT}{dz} = -1$, dann wird

$$W = k.$$

Die Größe k nennen wir den Koeffizienten der Wärmeleitung oder die Wärmeleitungsfähigkeit. Es ist dies also jene Wärmemenge, welche beim Temperaturgefälle Eins in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit wandert.

Bei der Vorstellung, die wir uns von einem Gase gemacht haben, verstehen wir unter der Wärmemenge, welche das Gas enthält, nichts anderes als die gesamte kinetische Energie der Gasmolekeln. Die Wärmeleitungsfähigkeit ist daher jener Betrag von kinetischer Energie, welcher beim Temperaturgefälle Eins in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit des Körpers passiert. Dieses Wandern von kinetischer Energie wird hervorgerufen durch die Bewegung der Molekeln, und zwar in genau derselben Weise wie das Wandern von Bewegungsgröße bei der inneren Reibung eines Gases. Gelangen Molekeln aus wärmeren Schichten in kältere, so werden sie an die kälteren Energie abgeben und mit geringerer Energie weiterwandern, und umgekehrt, kommen Molekeln aus kälteren Schichten in wärmere, so werden sie Energie aufnehmen.

Wir wollen nun annehmen, daß in allen Punkten einer Ebene, welche parallel zur xy-Ebene eines rechtwinkeligen Koordinatensystems ist, die Temperatur des Gases konstant ist, daß also eine Änderung der Temperatur lediglich in der z-Achse stattfindet und daß dieselbe eine lineare Funktion von z sei, so daß wir die absolute Temperatur etwa darstellen können durch

$$T = T_0 + \frac{dT}{dz}\,z.$$

T_0 ist also die absolute Temperatur in der xy-Ebene. Bedeutet nun m die Masse einer Molekel und γ die auf die Masseneinheit bezogene spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen, ferner z die Höhe jener Schichte, in welcher die Molekel ihren letzten Zusammenstoß erfahren hat, so ist $m\gamma\left(T_0 + \frac{dT}{dz}\,z\right)$ im Mittel der Wärmeinhalt der Molekel, und passiert eine derartige Molekel die xy-Ebene, so transportiert sie ihren gesamten Wärmeinhalt durch diese Ebene.

Als wir bei der Theorie der inneren Reibung die Bewegungsgröße aufstellten, welche eine Molekel durch die xy-Ebene trägt, fanden wir die Formel

$$m\left(u_0 + \frac{du}{dz} z\right).$$

Es kann somit aus der Formel für den Gesamttransport der Bewegungsgröße bei der inneren Reibung unmittelbar der Gesamttransport der kinetischen Energie bei der Wärmeleitung abgeleitet werden, wenn wir anstatt m das Produkt $m\gamma$ und anstatt der Geschwindigkeit u die Temperatur T setzen. Während wir also für den Reibungskoeffizienten

$$\eta = k N m \bar{c} l$$

fanden, ergibt sich demnach für die Wärmeleitung die Gleichung

$$\varkappa = k N m \bar{c} l \gamma = k \varrho \bar{c} l \gamma.$$

Aus diesem Resultat folgt nun, daß eine innige Beziehung besteht zwischen dem Reibungskoeffizienten und der Wärmeleitungsfähigkeit eines Gases, indem

$$\varkappa = \eta \gamma$$

sein muß. In der Tat haben die Beobachtungen über die Wärmeleitung der Gase zwar nicht genau diese Formel ergeben, aber es hat sich immerhin gezeigt, daß die Größen $\varkappa$ und $\eta\gamma$ doch verhältnismäßig wenig voneinander verschieden sind, Größen, die ja ihrer äußeren Natur nach scheinbar nichts miteinander zu tun haben. Nach O. E. Meyers Zusammenstellungen genügt für sehr viele Beobachtungen die Gleichung

$$\varkappa = 1{,}6\, \eta \gamma.$$

Natürlich lassen sich auch aus der Formel für die Wärmeleitungsfähigkeit die Größen der mittleren Weglängen ziffernmäßig berechnen, und es resultieren daraus Werte, die, wie aus den eben gemachten Überlegungen hervorgeht, tatsächlich in naher Übereinstimmung mit jenen Werten sein müssen, welche wir aus der inneren Reibung der Gase gewinnen.

10. Diffusion.

Schichten wir in einem Gefäße zwei Gase derart übereinander, daß das schwerere unten und das leichtere oben sich befindet, so bleibt dieser Zustand nicht bestehen, sondern es dringt das schwerere Gas allmählich nach oben, das leichtere nach unten, so

daß schließlich beide Gase das Gefäß gleichmäßig erfüllen. Diesem Vorgang hat man den Namen Diffusion der Gase gegeben. Befinden sich die Gase in einem senkrechten zylindrischen Gefäße, so erfolgt die Wanderung gegeneinander parallel zur Achse des Zylinders, die wir gleichzeitig zur x-Achse eines Koordinatensystems machen wollen. In jeder Ebene senkrecht zur x-Achse haben wir in allen Punkten denselben Zustand, so daß die Wanderung der Gase lediglich parallel zur x-Achse vor sich geht. Nennen wir nun den Partialdruck des einen Gases in der Entfernung x, welche wir von einem beliebigen Punkte der x-Achse zählen können, p_1, so ist die Bewegung dieses Gases gegeben durch die Gleichung

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

Die Konstante δ führt den Namen Diffusionskoeffizient.

Für die beiden Gase in unserem Gefäße gilt das Daltonsche Gesetz, das heißt, wenn wir den Partialdruck des zweiten Gases mit p_2 bezeichnen, muß

$$p_1 + p_2 = p$$

sein, wobei wir also unter p den Gesamtdruck des Gasgemenges verstehen. Danach ist

$$\frac{d p_1}{d x} + \frac{d p_2}{d x} = 0$$

oder

$$\frac{d p_1}{d x} = -\frac{d p_2}{d x}.$$

Unter $\frac{d p_1}{d x}$ verstehen wir die Druckänderung des ersten Gases in der Richtung der x-Achse, unter $-\frac{d p_2}{d x}$ die Druckänderung des zweiten Gases in derselben Richtung.

Es sei nun die Anordnung so getroffen, daß $\frac{d p_1}{d x}$ konstant somit $\frac{d^2 p_1}{d x^2} = 0$ wird. Nach Abschnitt 1 ist nun

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 \overline{c_1^2}}{3},$$

$$p_2 = \frac{N_2 m_2 \overline{c_2^2}}{3}.$$

Da ferner

$$m_1 \overline{c_1^2} = m_2 \overline{c_2^2}$$

und

$$N_1 + N_2 = N,$$

so wird auch

$$\frac{d N_1}{d x} = -\frac{d N_2}{d x} = -\alpha$$

sein, wobei wir unter α eine Konstante verstehen. Aus der letzten Gleichung folgt

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x$$

und

$$N_2 = \mathfrak{N}_2 + \alpha x,$$

wobei also $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ die Werte von N_1 bezüglich N_2 für $x = 0$ sind.

Unsere Aufgabe ist nun, bei dieser gegebenen Anordnung zu untersuchen, wieviel Molekeln eines jeden Gases in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passieren. Jeder Querschnitt wird natürlich nach beiden Richtungen von Molekeln beider Gasarten durchsetzt werden, aber es werden mehr Molekeln des einen Gases nach der einen Richtung als nach der anderen fliegen.

Wir legen parallel zur yz-Ebene zwei Ebenen durch unser Gas, welche um dx voneinander abstehen. Aus diesen Ebenen schneiden wir die Flächeneinheit derart heraus, daß ein Zylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. Derselbe wird demnach $N_1 dx$ Molekeln des ersten Gases enthalten. Dessen Molekeln besitzen die mittlere Weglänge l_1 und die Geschwindigkeit c_1. Eine jede solche Molekel wird demnach in der Sekunde $\frac{c_1}{l_1}$ Stöße erfahren. In dem von uns konstruierten Zylinder finden demnach in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Zusammenstöße derartiger Molekeln statt. Das können wir auch so auffassen, daß in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln von diesem Zylinder ausfliegen. Nach Abschnitt 6 legen von n Molekeln $n \alpha e^{-\alpha r} dr$ einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück, wobei wir unter α den reziproken Wert der mittleren Weglänge zu verstehen haben. Von unseren $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln werden demnach

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2}\, dx\, dr$$

einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegen. Alle Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der negativen x-Achse einen Winkel ϑ einschließen derart, daß $r \cos\vartheta > x$ ist, müssen die $(y z)$-Ebene passieren. Die Zahl der Molekeln, welche Richtungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ haben, ist nun

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2}\, dx\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta$$

(siehe Abschnitt 1). Daraus finden wir für die Gesamtzahl, welche die $(y z)$-Ebene passieren kann,

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2}\, dx\, dr \int\limits_0^{\arccos\frac{x}{r}} \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}\left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2}\, dx\, dr.$$

Wenn wir diesen letzten Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen 0 und r integrieren, so finden wir die Zahl sämtlicher Molekeln, welche aus einer Tiefe zwischen $x = 0$ und $x = r$ kommen und die Flächeneinheit der $y z$-Ebene durchsetzen. Beachten wir noch, daß $N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x$ ist, so ergibt dies

$$\int\limits_0^r \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}\left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2}\, dr\, dx = \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2}\, dr \int\limits_0^r (\mathfrak{N}_1 - \alpha x)\left(1 - \frac{x}{r}\right) dx =$$

$$= \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2}\, dr \left[\mathfrak{N}_1 x - \left(\alpha + \frac{\mathfrak{N}_1}{r}\right)\frac{x^2}{2} + \frac{\alpha}{r}\frac{x^3}{3}\right]_0^r = \left(\mathfrak{N}_1 - \frac{\alpha r}{3}\right)\frac{c_1 r e^{-\frac{r}{l_1}}}{4 l_1^2}\, dr.$$

Wenn wir nun noch den letzten Ausdruck zwischen den Grenzen 0 und ∞ integrieren, so erhalten wir die Gesamtzahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der $y z$-Ebene in der Richtung der negativen x-Achse passieren. Dies ergibt folgendes Resultat:

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4 l_1^2}\int\limits_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}}\, dr - \frac{\alpha c_1}{12 l_1^2}\int\limits_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{l_1}}\, dr = \frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} - \frac{\alpha c_1 l_1}{6}.$$

In gleicher Weise können wir die Zahl der Molekeln berechnen, welche in entgegengesetzter Richtung die yz-Ebene durchwandern, für deren Zahl wir folgendes erhalten

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} + \frac{\alpha c_1 l_1}{6}.$$

Die Differenz beider Zahlen $\frac{\alpha c_1 l_1}{3}$ ist somit der Überschuß der Molekeln auf der positiven Seite der yz-Ebene. In derselben Weise ergibt sich für den Überschuß der Molekeln des zweiten Gases auf der negativen Seite $\frac{\alpha c_2 l_2}{3}$.

Es liegt in der Natur des Ganzen, daß $c_1 l_1$ und $c_2 l_2$ im allgemeinen voneinander verschieden sind, so daß $\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$ Molekeln mehr nach der positiven Seite der yz-Ebene als nach der negativen wandern. Nun muß aber die Bedingung

$$N_1 + N_2 = N$$

bestehen, weshalb $\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$ Molekeln des Gasgemenges nach der negativen Seite der yz-Ebene übergehen müssen. Somit wandern vom ersten Gase in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit nach der positiven Richtung

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3} - \frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)\frac{\mathfrak{N}_1}{N} = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 \mathfrak{N}_2 + c_2 l_2 \mathfrak{N}_1)$$

Molekeln. Vom entgegengesetzt wandernden Gas passieren natürlich ebensoviel Molekeln die yz-Ebene. Da es nun gleichgiltig ist, wohin wir die yz-Ebene verlegen, so gilt für die Zahl der passierenden Molekeln im allgemeinen

$$Z = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1).$$

Führen wir jetzt wieder $\alpha = -\frac{dN_1}{dx}$ ein, so ergibt dies

$$Z = -\frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{dN_1}{dx}.$$

Wir betrachten jetzt einen nicht stationären Zustand. Die Zahl der Molekeln, welche durch die Flächeneinheit einer be-

stimmten Ebene gehen, sei Z. Durch eine benachbarte Ebene in der Entfernung dx geht dann die Zahl

$$Z' = Z + \frac{\partial Z}{\partial x}\, dx.$$

Zwischen beiden Ebenen bleibt somit der Überschuß

$$-\frac{\partial Z}{\partial x}\, dx = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}\, dx.$$

Wir haben dabei die Voraussetzung gemacht, daß $\frac{dN_1}{dx}$ und $\frac{dN_2}{dx}$ kleine Größen sind, so daß deren Quadrate vernachlässigt werden können. Die Zunahme von N_1 in der Zeiteinheit ist $\frac{\partial N_1}{\partial t}$, somit die Zunahme der Molekeln des ersten Gases zwischen den beiden Ebenen in der Entfernung dx $\frac{\partial N_1}{\partial t}dx$, was nach dem Vorhergehenden die Gleichung ergibt

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}.$$

Wir wollen beide Seiten dieser Gleichung mit $\frac{m_1 c_1^2}{3}$ multiplizieren und berücksichtigen, daß

$$\frac{N_1 m_1 \overline{c_1^2}}{3} = p_1$$

ist. Danach erhalten wir jetzt

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} = \delta\,\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}.$$

Der Vergleich mit Gleichung (15) ergibt somit

$$\delta = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Wir haben demnach einen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten gefunden, nur ist in demselben der Wert der mittleren Weglängen l_1 und l_2 noch zu berechnen.

Wir haben bei unserer bisherigen Untersuchung die Voraussetzung gemacht, daß alle Molekeln des einen Gases die Ge-

schwindigkeit c_1, alle Molekeln des zweiten die Geschwindigkeit c_2 besitzen. Es sei ferner der Durchmesser der Molekeln erster Art σ_1, jener zweiter Art σ_2 und die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln verschiedener Art bei der Berührung $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$. Unter dieser Annahme ist die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel des ersten Gases mit gleichartigen macht $\frac{4 N_1 \pi \sigma_1^2 c_1}{3}$, hingegen die Zahl der Zusammenstöße mit Molekeln des zweiten Gases $\frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1} N_2 \pi \sigma^2$. Die Gesamtzahl der Stöße in der Zeiteinheit für eine Molekel erster Art ist somit

$$Z_1 = \frac{4 N_1 \pi \sigma_1^2 c_1}{3} + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1} N_2 \pi \sigma^2.$$

Nun ist aber

$$l_1 = \frac{c_1}{Z_1},$$

daher

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1^2} N_2 \pi \sigma^2}$$

und mit Rücksicht darauf, daß

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$$

ist, erhalten wir

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3 m_2 + m_1}{3 m_2} N_2 \pi \sigma^2}.$$

Für die Molekeln zweiter Art ergibt sich gleicherweise

$$l_2 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3 c_1^2 + c_2^2}{3 c_1 c_2} N_1 \pi \sigma^2}$$

$$= \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3 m_2 + m_1}{3 \sqrt{m_1 m_2}} N_1 \pi \sigma^2}.$$

Das sind somit die Werte für l_1 und l_2, welche in die Gleichung (16) zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einzusetzen sind.

Da die mittlere Weglänge der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit immer umgekehrt proportional ist, so ist der Klammerausdruck $c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1$ in Gleichung (16) vom Volumen oder, was dasselbe bedeutet, vom Druck unabhängig, jedoch proportional der Geschwindigkeit der Molekeln oder proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur des Gases. Aus der Druckgleichung

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3}$$

folgt ferner

$$N = \frac{3p}{m\overline{c^2}}.$$

Dem reziproken Wert davon ist ebenfalls der Diffusionskoeffizient proportional. Mithin ist dieser proportional dem Ausdruck $\frac{c^3}{p}$ oder proportional $\frac{T^{\frac{3}{2}}}{p}$. Es müßte somit der Diffusionskoeffizient der $\left(\frac{3}{2}\right)^{\text{ten}}$ Potenz der absoluten Temperatur direkt und verkehrt proportional dem Druck sein. Letzteres hat sich tatsächlich aus der Beobachtung ergeben. Was jedoch die Abhängigkeit von der Temperatur anbelangt, so hat sich gezeigt, daß der Diffusionskoeffizient proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur ist. Wir haben also tatsächlich eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur. Aber in gleicher Weise wie bei der Wärmeleitung und inneren Reibung stimmt die berechnete Abhängigkeit von der Temperatur mit der beobachteten nicht völlig überein. Doch es liegt auch hier die Ursache dafür in ähnlichen Umständen, wie wir sie bei der Betrachtung der inneren Reibung erwähnt haben.

Da man die mittlere Weglänge der Molekeln eines Gases durch den Reibungskoeffizienten darstellen kann, so ist es auch möglich, eine unmittelbare Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und der inneren Reibung der beiden Gase herzustellen, das heißt, man kann aus der inneren Reibung zweier Gase

direkt deren Diffusionskoeffizienten bestimmen. Auch hier befindet sich Theorie und Beobachtung in genügender Übereinstimmung.

11. Größe der Molekeln.

Wir fanden im Abschnitt 6 für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2 N}.$$

Diese Gleichung läßt sich umwandeln in

$$\sigma = 6\sqrt{2}\,N\frac{\pi}{6}\,\sigma^3 l.$$

Da wir unter σ den Durchmesser einer kugelförmig gedachten Molekel verstehen, so ist $\frac{\pi}{6}\,\sigma^3$ einfach das Volumen einer Molekel und $\frac{N\pi}{6}\,\sigma^3$ das Volumen sämtlicher Molekeln, welche in der Volumeinheit des Gases vorhanden sind. Nach Loschmidt entspricht dieses Volumen dem kleinsten Volumen, auf welches das Gas gebracht werden kann, und er nimmt an, daß dies im flüssigen Zustande angenähert erreicht sei. Nennen wir dieses Volumen $\mathfrak{v}$, so ergibt uns die Formel

$$\sigma = 6\sqrt{2}\,\mathfrak{v}\,l$$

die Möglichkeit, den Durchmesser der Molekeln zu finden, da wir ja alle Gase verflüssigen und somit die Größe $\mathfrak{v}$ bestimmen können. Wie man l findet, wurde bereits im Abschnitt 8 gezeigt. Nach dieser Formel hat man für viele Gase und Dämpfe die Größe der Molekeln berechnet und gefunden, daß fast alle der Größenordnung nach übereinstimmen, welche etwa

$$\frac{1}{10^6}\,\text{mm}$$

beträgt.

So hat uns die kinetische Gastheorie schließlich einen Weg eröffnet, auch die ungeahnt kleine Größe der Molekeln numerisch zu berechnen, ein Resultat, das um so glaubwürdiger erscheint, als außerdem noch eine große Reihe teilweise voneinander

völlig unabhängiger Methoden gefunden wurde, die Größe der Molekeln zu berechnen, und alle Methoden haben dieselbe Größenordnung ergeben.

12. Abweichungen vom Boyle-Charlesschen Gesetz.

Die Erfahrung zeigt, daß kein Gas das Boyle-Charlessche Gesetz vollkommen befolgt, sondern daß im Verhalten eines jeden Gases geringere oder größere Abweichungen von diesem Gesetz auftreten. Um diesen Abweichungen gerecht zu werden, wurden von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln vorgeschlagen, deren fruchtbarste die sogenannte Zustandsgleichung von van der Waals wurde. Van der Waals' Gedankengang ist etwa folgender. Die Zahl der Stöße, welche auf die Gefäßwand ausgeübt werden, ist proportional der Stoßzahl einer Molekel und diese verkehrt proportional der mittleren Weglänge. Je kleiner die mittlere Weglänge, desto größer der Druck. Unter Annahme gleicher Geschwindigkeit für alle Molekeln ist ohne Rücksicht auf das Molekularvolumen die mittlere Weglänge

$$l_1 = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}.$$

Berücksichtigen wir jedoch das Molekularvolumen, so erhalten wir einen kleineren Wert für die mittlere Weglänge; denn „wären alle Stöße zentral, so müßte l_1 um den Abstand, den die Zentra der Molekeln im Momente des Stoßes haben, vermindert werden. In diesem Falle wird also

$$l_2 = l_1 - \sigma$$

oder

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{4 N \pi \sigma^3}{3}.$$

Berücksichtigt man nun, daß $\frac{1}{2}\sigma$ der Radius der hier kugelförmig gedachten Molekel ist und

$$N = \frac{n}{v},$$

wobei v das äußere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n \sigma^3$ achtmal das Molekularvolumen, so bekommt man

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8 b_1}{v},$$

wobei b_1 das Molekularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stöße nur ausnahmsweise zentral und muß daher l_1 im Mittel um weniger denn σ vermindert werden. Mit welchem Teile von σ dies geschehen muß, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblick des Stoßes liegt der Mittelpunkt der sich bewegenden Molekel auf einer Kugelfläche, beschrieben um den Mittelpunkt der zweiten Molekel mit dem Radius σ. Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der Bewegung in zwei Halbkugeln geteilt. Die Verkürzung des Weges ist der Abstand, um den der Mittelpunkt beim Stoß von dieser Ebene entfernt ist. Da beim Stoß die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich groß ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche zu suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebene. Wir haben demnach dieselbe Rechnung durchzuführen wie für den Schwerpunkt der Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche. Ohne weitere Rechnung weiß man, daß dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muß von l_1 der Wert $\frac{1}{2}\sigma$ abgezogen werden. Setzen wir

$$l_1 - \tfrac{1}{2}\sigma = l_3,$$

so ist nunmehr

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4\,b_1}{v}.\text{“}$$

Die Gleichung (1) ist somit dadurch zu korrigieren, daß wir deren linke Seite mit dem letztgefundenen Ausdruck multiplizieren. Wir erhalten so

$$p\,(v - b) = \frac{n\,m\,\overline{c^2}}{3} = R\,T,$$

wenn wir für $4\,b_1 = b$ setzen.

Van der Waals bringt aber noch eine zweite Korrektion im Boyle-Charlesschen Gesetze an, welche er auf folgende Überlegung stützt. Wir können die Gasmolekeln nicht bloß als vollkommen elastische Kugeln auffassen, sondern wir müssen ihnen Anziehungskräfte zuschreiben, die sie aufeinander ausüben, was zur Folge hat, daß im Inneren des Gases die Bewegung der Molekeln dadurch zwar nicht geändert wird, weil die umgebenden Molekeln sich in ihrer Wirkung aufheben, jedoch in der Nähe der Gefäßwände treten diese Anziehungskräfte in der Weise in Er-

scheinung, daß sie auf die Molekeln einen Zug gegen das Innere des Gases ausüben. Das hat den Effekt, als würde der äußere Druck p, unter welchem das Gas steht, vergrößert. Da der äußere Druck proportional der Zahl der Stöße auf die Wände und diese wieder proportional der Dichte des Gases ist, so wird auch die Größe, um welche der äußere Druck infolge der Anziehungskräfte vergrößert werden muß, proportional der Gasdichte sein. Da aber der Zug, den jede einzelne Molekel gegen das Gasinnere erfährt, ebenfalls proportional der Gasdichte ist, so wird die Größe, um welche der äußere Druck zu vermehren ist, proportional dem Quadrate der Dichte des Gases oder verkehrt proportional dem Quadrate des Volumens v des Gases gesetzt werden müssen. Wir werden demnach den äußeren Druck p um eine Größe $\frac{a}{v^2}$ zu vermehren haben, wobei wir unter a eine Konstante verstehen, und erhalten so die Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T.$$

Das ist die berühmte Gleichung von van der Waals. Sie ist einigermaßen theoretisch begründet für verdünnte Gase. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß sie auch das Verhalten stark komprimierter Gase häufig genügend darstellt, ja sie wurde von van der Waals selbst sogar auf den flüssigen Zustand angewendet. Gerade darin, daß sie das Verhalten der Gase bis zur Kondensation wiedergibt, besteht ihre große Bedeutung, indem es von vornherein ganz unmöglich erscheint, durch eine Gleichung mit so wenig Konstanten das überaus komplizierte Verhalten der verdichteten Gase und Flüssigkeiten darzustellen. Aus ihr folgt ferner, da sie für das Volumen eine Gleichung dritten Grades ist, daß sie drei reelle Wurzeln oder nur eine solche besitzen kann. Im ersten Fall stellt sie den Zustand unter der kritischen Temperatur, in letzterem oberhalb derselben dar.

Sie ermöglicht somit, die kritische Temperatur einer Flüssigkeit bezüglich eines Gases direkt zu berechnen. Selbst für den Fall, daß wir sie nur als empirische Gleichung betrachten, gewährt sie bei Anwendung der Gesetze der mechanischen Wärmetheorie einen tiefen Einblick in die Beziehungen, welche zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande bestehen.

13. Das Virial.

Wir wollen unter u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten des Massenpunktes M verstehen, unter X, Y, Z die Komponenten der Kräfte, welche auf den Massenpunkt wirken, so besteht die Beziehung

$$m \frac{du}{dt} = X$$

und zwei analoge Gleichungen bezüglich der y- und z-Achse. Diese Gleichungen lassen sich aber auch schreiben

$$\frac{d(mu)}{dt} = X.$$

Bilden wir nun die Ableitung nach der Zeit von dem Produkt mxu, so erhalten wir

$$\frac{d(mxu)}{dt} = x \frac{d(mu)}{dt} + u \frac{d(mx)}{dt} = Xx + mu^2,$$

da ja

$$\frac{dx}{dt} = u$$

ist. Nehmen wir nun an, unser Massenpunkt erlange unter dem Einfluß der äußeren Kräfte im Laufe der Zeit Geschwindigkeiten und Koordinaten, welche beständig zwischen bestimmten endlichen Grenzen liegen und integrieren wir jetzt die letzte Gleichung über eine beliebig große Zeit τ und dividieren wir den Integralwert durch die Zeit τ, so erhalten wir das sogenannte Zeitmittel der einzelnen Glieder unserer Gleichung und zwar in der Form

$$\frac{m}{\tau} (u_\tau x_\tau - u_0 x_0) = m\overline{u^2} + \overline{Xx}.$$

Es sind somit u_0 und x_0 die Werte von u bezüglich x für die Zeit $t = 0$, u_τ und x_τ die entsprechenden Werte für die Zeit τ. Da die Differenz $u_\tau x_\tau - u_0 x_0$ nach unserer Voraussetzung eine endliche Größe ist, so muß die linke Seite unserer letzten Gleichung um so kleiner werden, je größer die Zeit ist, über welche wir die Integration durchführen. Wählen wir demnach in praktischen Fällen τ genügend groß, so wird die linke Seite immer gleich Null gesetzt werden können und wir erhalten die Beziehungen

$$m\overline{u^2} + \overline{Xx} = 0,$$
$$m\overline{v^2} + \overline{Yy} = 0,$$
$$m\overline{w^2} + \overline{Zz} = 0.$$

Diese Gleichungen geben addiert

$$m(\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}) + (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}) = 0.$$

Dehnen wir nun unsere Betrachtung über beliebig viele Massenpunkte aus, so können wir für jeden Massenpunkt dieselben Gleichungen aufstellen, oder wenn wir sämtliche Gleichungen addieren, dies in der Form schreiben

$$\Sigma m\overline{c^2} + \Sigma\,\overline{(Xx + Yy + Zz)} = 0,$$

wobei wir also

$$\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2} = \overline{c^2}$$

gesetzt haben. Den Ausdruck $\Sigma.(Xx + Yy + Zz)$ nennt Clausius, von dem zuerst eine derartige Betrachtung gemacht worden ist, das Virial der Kräfte, welche auf das System der Massenpunkte wirken, so daß wir demnach die bemerkenswerte Beziehung erhalten, daß das Virial vermehrt um die doppelte kinetische Energie des Systems gleich Null ist.

Die von Clausius aufgestellte Virialgleichung wollen wir jetzt benutzen, um daraus den Druck eines idealen Gases zu berechnen. Für diesen Fall ist $\Sigma m\overline{c^2} = n m \overline{c^2}$, wobei wir jetzt unter n die Zahl der Gasmolekeln in unserem Gefäße, unter m die Masse und unter c die Geschwindigkeit einer Molekel verstehen. Von äußeren Kräften sei nur der Druck vorhanden, den die Gefäßwände auf das Gas ausüben. Der Einfachheit halber wollen wir unserem Gefäß die Gestalt eines Parallelepipeds geben, dessen Kanten die Längen a bezüglich b, c besitzen. Wir wählen eine Ecke des Parallelepipeds zum Ursprung eines Koordinatensystems, dessen Achsen mit den drei Kanten des Parallelepipeds zusammenfallen. Die äußeren Kräfte, welche nun auf unser Gas wirken, sind folgende. Parallel zur x-Achse haben wir den Druck, welcher von der Fläche bc in der yz-Ebene herrührt, der demnach die Größe bcp besitzt, wenn wir unter p den Druck des Gases verstehen. Da aber dieser Druck für die linke Seitenfläche mit der Abszisse Null zu multiplizieren ist, so trägt er zur Größe des Virials nichts bei. Die rechte Seitenfläche übt auf das Gas

parallel zur x-Achse ebenfalls den Druck bcp aus, der jedoch als eine negative Kraft zu betrachten ist. Die Abszisse dieser Fläche ist a. Es liefert somit die rechte Seitenfläche für das Virial das Glied $-abcp$. Genau dieselbe Überlegung ergibt aber auch, daß wir für die Kraft parallel zur y- und parallel zur z-Achse je ein Glied $-abcp$ in das Virial einführen müssen. Somit ist für unseren Fall das Virial gegeben durch $-3abcp$. Dieses Virial, vermehrt um die doppelte kinetische Energie sämtlicher Molekeln, muß nun gleich Null sein. Wir erhalten somit die Gleichung

$$nm\overline{c^2} - 3abcp = 0.$$

Nun ist aber das Volumen unseres Gefäßes

$$v = abc,$$

wonach wir weiter erhalten

$$nm\overline{c^2} - 3pv = 0,$$

oder

$$pv = \frac{nm\overline{c^2}}{3}$$

und das ist tatsächlich die Gleichung, welche wir im Abschnitt 1 für das Boyle-Charlessche Gesetz erhalten haben.

I. Boltzmanns H-Theorem.

Wir nehmen an, wir hätten ein einfaches Gas, dessen Molekeln alle dieselben Eigenschaften besitzen. Für die Geschwindigkeiten der Gasmolekeln sei ein Verteilungsgesetz vorhanden. Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ haben, sei eine Funktion von ξ, η, ζ und der Zeit t, also

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = f d\omega.$$

Wir wollen diese im folgenden die Molekeln erster Art nennen. In gleicher Weise sei die Zahl jener Molekeln zweiter Art, welche Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ besitzen,

$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = f_1 d\omega_1.$$

Wir setzen also der Kürze halber

$$f(\xi, \eta, \zeta, t) = f,$$
$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) = f_1,$$
$$d\xi\, d\eta\, d\zeta = d\omega$$

und

$$d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = d\omega_1.$$

Mögen wir die Molekeln als vollkommen elastische Kugeln oder als Kraftzentren auffassen, immer werden sie sich bei einer gewissen Annäherung ablenken und ihre Geschwindigkeit ändern. Es ist unmittelbar klar, daß die Zahl der Ablenkungen, welche eine Molekel erster Art von jenen zweiter Art erfährt, der Zahl der Molekeln zweiter Art $f_1\, d\omega_1$, sowie der relativen Geschwindigkeit g, welche die Molekel erster Art gegen die Molekeln zweiter Art besitzt, proportional ist. Die Zahl der Ablenkungen ist also proportional $g f_1\, d\omega_1$. Durch die Ablenkungen werden die Molekeln, sowohl die erster als die zweiter Art, die verschiedensten Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen erlangen, je nachdem der Eintritt der Molekeln in die gegenseitige Wirkungssphäre mehr oder weniger zentral erfolgt. Stellen wir die Forderung, daß nach der Ablenkung die Geschwindigkeiten als auch die Geschwindigkeitsrichtungen ganz bestimmte sind, so können wir nur jene Ablenkungen in Betracht ziehen, bei welchen die Molekeln erster mit jenen zweiter Art unter denselben geometrischen Bedingungen in Wechselwirkung getreten sind. Diese Bedingungen wollen wir durch die Bezeichnung dG in Rechnung setzen, so daß die Zahl der Ablenkungen, welche die Molekeln erster Art in der Zeiteinheit durch jene zweiter Art unter den gegebenen Bedingungen erfahren, durch $g f_1\, d\omega_1\, dG$ und die Gesamtzahl der Ablenkungen, welche sämtliche Molekeln erster Art in der Volumeinheit und in der Zeiteinheit erfahren, durch $g f f_1 d\omega\, d\omega_1 dG$ gegeben ist. In der Zeit dt verschwinden daher

$$dn = g f f_1\, d\omega\, d\omega_1\, dG\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Molekeln erster Art. Durch die Ablenkungen sollen die Molekeln erster Art Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ' und $\xi' + d\xi'$, η' und $\eta' + d\eta'$, ζ' und $\zeta' + d\zeta'$, jene zweiter Art Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ_1' und $\xi_1' + d\xi_1'$, η_1' und $\eta_1' + d\eta_1'$, ζ_1' und $\zeta_1' + d\zeta_1'$ erhalten. Es werden nun auch die Molekeln mit den Geschwindigkeitskomponenten ξ', η', ζ' bezüglich $\xi_1', \eta_1', \zeta_1'$ unter

gewissen geometrischen Bedingungen, denen wir durch dG' Rechnung tragen wollen, so zusammenstoßen können, daß sie nach dem Stoß Geschwindigkeiten von der ursprünglichen Größe und Richtung der beiden Arten von Molekeln besitzen. Die Zahl dieser wird pro Volumeinheit in der Zeit dt

$$d\nu = g' f' f_1' \, d\omega' \, d\omega_1' \, dG' \, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

sein, wobei die Bedeutung der mit einem Strich versehenen Buchstaben aus der Analogie mit dem Früheren zu erkennen ist.

Setzen wir voraus, daß die Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, Zentralkräfte sind, so ist die relative Geschwindigkeit der Molekeln vor und nach der Ablenkung dieselbe, also $g' = g$. Da es sich bei unserer Betrachtung nur um die relative Bewegung handelt, so sind auch die geometrischen Bedingungen, unter welchen die Molekeln in ihre gegenseitige Wirkungssphäre eintreten, wechselweise dieselben, also

$$dG' = dG.$$

Es läßt sich ferner auch leicht zeigen, daß

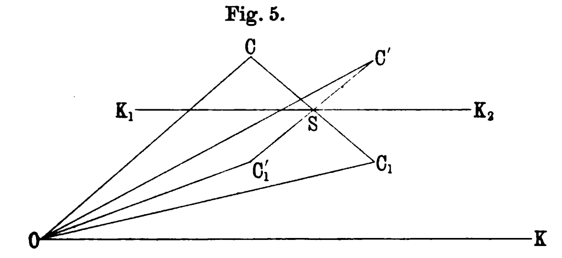
$$d\omega' = d\omega$$

und

$$d\omega_1' = d\omega_1$$

ist. Wir wollen durch die Zentren der zwei Molekeln, wenn sie den kürzesten Abstand erreicht haben, eine gerade Linie legen, deren Richtung durch OK (Fig. 5) gegeben ist, und sie kurz die

Fig. 5.



Zentrilinie nennen. Von O aus tragen wir die Geschwindigkeiten c und c_1 durch Strecken auf. Es stellt uns dann die Strecke CC_1 die relative Geschwindigkeit g dar. Durch den Halbierungspunkt S dieser Strecke legen wir die Parallele K_1K_2 zu OK. Jene Komponente der relativen Geschwindigkeit g, welche senkrecht zu OK oder, was dasselbe ist, zu K_1K_2 steht, erfährt durch die Ablenkung

der Molekeln keine Veränderung. Die Komponente parallel zu $K_1 K_2$ wird durch die Ablenkung einfach umgekehrt. Wir erhalten somit die neue Richtung der relativen Geschwindigkeit, wenn wir in der Ebene, welche die Geraden CC_1 und $K_1 K_2$ bestimmen, durch S, das ist den gemeinschaftlichen Schwerpunkt beider Molekeln, eine Gerade $C'C_1'$ so legen, daß sie zu $K_1 K_2$ dieselbe Neigung hat wie CC_1, nur in entgegengesetzter Richtung. Machen wir noch

$$C'S = C_1'S = CS = C_1 S,$$

so stellen uns die Strecken OC' und OC_1' die Geschwindigkeiten c' und c_1' der Molekeln nach der Ablenkung dar.

Verschieben wir nun den Punkt C um die unendlich kleinen Strecken $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, so muß sich C' wegen der vollkommenen Symmetrie um genau dieselben Strecken $d\xi'$, $d\eta'$, $d\zeta'$ verschieben. Es ist somit

$$d\omega = d\omega'$$

und ganz analog

$$d\omega_1 = d\omega_1'.$$

Ziehen wir das alles in Betracht, so können wir Gleichung (18) schreiben

$$d\nu = g f' f_1' \, d\omega \, d\omega_1 \, dG \, dt.$$

Es wird somit die Änderung der Zahl der Molekeln $f d\omega$ in der Zeit dt gegeben sein durch

$$\frac{df}{dt} d\omega \, dt = \int d\nu - \int dn = \int (f' f_1' - f f_1) g \, d\omega \, d\omega_1 \, dG \, dt$$

oder

$$\frac{df}{dt} = \int (f' f_1' - f f_1) g \, d\omega_1 \, dG \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Für den stationären Zustand muß

$$\frac{df}{dt} = 0,$$

somit

$$f' f_1' = f f_1$$

sein.

Bilden wir für eine Molekel die „Logarithmusfunktion“ lf und addieren wir die Werte sämtlicher Logarithmusfunktionen der Molekeln in der Volumeinheit des Gases, so ergibt dies

$$H = \int lf . f d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

da ja $f d\omega$ die Zahl der Molekeln von einer bestimmten Geschwindigkeit mit den Komponenten zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ ist.

Wir wollen nun die Änderung von H nach der Zeit bestimmen, also $\frac{dH}{dt}$ bilden. Nach Gleichung (20) ist

$$\frac{dH}{dt} = \int lf \frac{df}{dt} d\omega + \int \frac{1}{f} \frac{df}{dt} f d\omega = \int lf \frac{df}{dt} d\omega,$$

da

$$\int \frac{1}{f} \frac{df}{dt} f d\omega = \int \frac{df}{dt} d\omega = 0,$$

was nichts anderes als die Änderung der Gesamtzahl der Molekeln mit der Zeit ist. Diese Zahl ist aber konstant. Setzen wir den Wert von $\frac{df}{dt}$ aus Gleichung (19) ein, so wird

$$\frac{dH}{dt} = \int lf (f' f_1' - f f_1) g d\omega\, d\omega_1\, dG \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Da die Integration immer über sämtliche vorhandenen Werte erstreckt werden muß, also z. B. für die Geschwindigkeit von 0 bis ∞, so ist

$$H = \int lf \cdot f d\omega = \int lf' \cdot f' d\omega',$$

desgleichen

$$\frac{dH}{dt} = \int lf' \frac{df'}{dt} d\omega' = -\int lf' (f' f_1' - f f_1) g d\omega\, d\omega_1\, dG \;. \quad (21\,\mathrm{a})$$

Welche Molekeln wir als jene erster und als jene zweiter Art annehmen, ist natürlich ebenfalls gleichgültig. Daher folgt aus Gleichung (21) und (21 a) ohne weiteres

$$\frac{dH}{dt} = \int l f_1 (f' f_1' - f f_1) g\, d\omega\, d\omega_1\, dG \quad . \quad . \quad (21\,\mathrm{b})$$

und

$$\frac{dH}{dt} = -\int l f_1' (f' f_1' - f f_1) g\, d\omega\, d\omega_1\, dG \;. \quad . \quad (21\,\mathrm{c})$$

Das arithmetische Mittel aus den Gleichungen (21), (21 a), (21 b), (21 c) ergibt schließlich

$$\frac{dH}{dt} = -\tfrac{1}{4} \int [l(f' f_1') - l(f f_1)] (f' f_1' - f f_1) g d\omega\, d\omega_1\, dG.$$

Die Funktionen f, f_1, f', f_1' sind alle positive Zahlen, desgleichen muß nach den früheren Forderungen auch $d\,G$ immer positiv sein. Da nun auch der Logarithmus mit dem Numerus wächst und abnimmt, so muß das gesamte Integral positiv, mithin $\frac{dH}{dt}$ stets negativ sein, d. h. H muß infolge der Ablenkungen, welche die Molekeln bei jeder Annäherung an eine andere erfahren, beständig abnehmen oder das Gas muß sich beständig einem Zustande nähern, für welchen

$$f f_1 = f' f_1' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (22)$$

ist. Ist dieser Zustand erreicht, so bleibt er stationär, das Gas ist dann im thermischen und mechanischen Gleichgewicht.

Bei diesem stationären Zustande sind für die Geschwindigkeiten alle Richtungen des Raumes gleich wahrscheinlich. Wir werden daher f als eine Funktion von c^2 ausdrücken können, wenn wir unter c die Geschwindigkeiten der Molekeln erster Art vor dem Stoß verstehen. Für die Geschwindigkeit nach dem Stoß wollen wir dann analog c' setzen, während die Geschwindigkeiten der Molekeln zweiter Art vor und nach dem Stoß entsprechend c_1 und c_1' genannt werden sollen. Wir setzen

$$f = e^{\varphi(c^2)},$$

desgleichen

$$f_1 = e^{\varphi(c_1^2)},$$

$$f' = e^{\varphi(c'^2)}$$

und

$$f_1' = e^{\varphi(c_1'^2)}.$$

Infolge des Energieprinzips muß

$$\frac{m c^2}{2} + \frac{m c_1^2}{2} = \frac{m c'^2}{2} + \frac{m c_1'^2}{2}$$

sein, woraus

$$c_1'^2 = c^2 + c_1^2 - c'^2$$

folgt. Aus Gleichung (22) erhalten wir jetzt

$$\varphi(c^2) + \varphi(c_1^2) = \varphi(c'^2) + \varphi(c^2 + c_1^2 - c'^2).$$

Diese Gleichung der Reihe nach partiell nach c, c_1, c' differenziert, ergibt

$$\varphi'(c^2) = \varphi'(c^2 + c_1^2 - c'^2),$$

$$\varphi'(c_1^2) = \varphi'(c^2 + c_1^2 - c'^2)$$

und

$$0 = \varphi'(c'^2) - \varphi'(c^2 + c_1^2 - c'^2)$$

oder

$$\varphi'(c^2) = \varphi'(c_1^2) = \varphi'(c'^2) = -\frac{1}{\alpha^2},$$

wobei $-\frac{1}{\alpha^2}$ konstant ist, indem ja bei der Willkür der Wahl von c^2, c_1^2 und c'^2 die letzte Gleichung nur unter dieser Bedingung möglich ist. Daraus folgt nun weiter durch Integration

$$\varphi(c^2) = -\frac{c^2}{\alpha^2} + l\,a$$

und

$$f = a\,e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}},$$

woraus mit Leichtigkeit, wie in der Einleitung, Abschnitt 5, gezeigt wurde, das Maxwellsche Verteilungsgesetz gefunden werden kann.

Wir wollen jetzt die Entropie eines Gases bestimmen. Dieselbe ist $\int \frac{dQ}{T}$. Dabei setzt sich dQ zusammen aus der Wärmemenge, welche zur Erhöhung der inneren Energie der Molekeln notwendig ist, und jener, welche äußere Arbeit leistet. Der gesamte Wärmeinhalt eines Gases ist $\frac{k\overline{c^2}}{2}$, falls nur die fortschreitende Bewegung der Molekeln in Betracht kommt. Unter k verstehen wir demnach die Gesamtmasse des Gases. Es ist ferner

$$\frac{\overline{c^2}}{3} = \frac{R}{\mu}\,T,$$

was aus dem Boyle-Charlesschen Gesetze (siehe Einleitung, Abschnitt 1) folgt. μ bedeutet hier das Molekulargewicht des Gases. Die Erhöhung der Energie liefert also für dQ den Anteil $\frac{3k}{2}\frac{R}{\mu}\,dT$. Die äußere Arbeit ist $p\,d\Omega$, wenn p der Druck und Ω das Volumen des Gases ist. Da nun

$$\Omega = \frac{k}{\varrho}$$

ist, so wird wegen

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{RT}{\mu}$$

$$p\,d\Omega = pk\,d\left(\frac{1}{\varrho}\right) = \frac{kR}{\mu}\,\varrho\,T\,d\left(\frac{1}{\varrho}\right).$$

Wir erhalten somit

$$dQ = \frac{3k}{2}\frac{R}{\mu}\,dT + \frac{kR}{\mu}\,\varrho\,T\,d\left(\frac{1}{\varrho}\right)$$

und für die Entropie

$$\int\frac{dQ}{T} = \frac{3kR}{2\mu}\int\frac{dT}{T} + \frac{kR}{\mu}\int\frac{d\left(\frac{1}{\varrho}\right)}{\frac{1}{\varrho}}$$

$$= \frac{kR}{\mu}\left[\,l\,T^{\frac{3}{2}} + l\left(\frac{1}{\varrho}\right)\right] + Const.$$

$$= \frac{kR}{\mu}\;l\left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\varrho}\right) + Const.$$

Die Größe H definierten wir in folgender Weise. Wir setzten

$$H = \int f\,l f\,d\omega,$$

dabei ist

$$f = a\,e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

also

$$l f = l a - \frac{c^2}{\alpha^2}.$$

Dies in dem Ausdruck für H eingesetzt ergibt

$$H = l a\int f\,d\omega - \frac{1}{\alpha^2}\int c^2 f\,d\omega = N l a - \frac{N\overline{c^2}}{\alpha^2} = N(l a - \tfrac{3}{2}),$$

wenn wir unter N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit verstehen und berücksichtigen, daß

$$\overline{c^2} = \tfrac{3}{2}\,\alpha^2$$

ist (siehe Einleitung, Abschnitt 5).

In der Einleitung (Abschnitt 5) wurde nun gezeigt, daß

$$a = \frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}}\,\alpha^3}$$

ist. Ersetzen wir α^2 durch $\frac{2}{3}\overline{c^2}$, so wird

$$a = \frac{(\frac{3}{2})^{\frac{3}{2}} N}{(\pi \overline{c^2})^{\frac{3}{2}}}.$$

Nun ist aber nach dem Obigen

$$\overline{c^2} = \frac{3R}{\mu} T,$$

folglich

$$a = \frac{N}{\left(2\pi \frac{R}{\mu} T\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Multiplizieren wir Zähler und Nenner dieses Bruches mit m, der Masse einer Molekel, so wird der Zähler $Nm = \varrho$, das ist die Dichte des Gases, und

$$a = \frac{\varrho T^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\frac{8\pi^3 R^3 M^3}{m}}},$$

indem wir jetzt

$$\mu = \frac{m}{M}$$

setzen, wobei wir mit M die Masse einer Molekel des Normalgases, etwa des Wasserstoffs, bezeichnen. Bilden wir nun mit diesem Werte von a die Größe H, so können wir schreiben:

$$H = Nla - \frac{3N}{2} = Nl\left(\varrho T^{-\frac{3}{2}}\right) - N\left[l\sqrt{\frac{8\pi^3 R^3 M^3}{m}} + \frac{3}{2}\right].$$

Diesen Ausdruck wollen wir noch mit $-\frac{m}{\mu} R\Omega$ multiplizieren und erhalten so:

$$-\frac{m}{\mu} R\Omega H = \frac{NmR\Omega}{\mu}\, l\left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\varrho}\right) + Const.$$

$$= \frac{kR}{\mu}\, l\left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\varrho}\right) + Const.$$

Der Ausdruck

$$\frac{NmR\Omega}{\mu}\left[l\sqrt{\frac{8\pi^3 R^3 M^3}{m}} + \frac{3}{2}\right]$$

ist tatsächlich nur eine Konstante, da ja $Nm\Omega$ nichts anderes als die Gesamtmasse des Gases ist, welche sich natürlich nicht ändert. Die rechte Seite unserer letzten Gleichung enthält aber nichts anderes als die Entropie des Gases. Wir erkennen somit, daß die Größe $-H$ in enger Beziehung zur Entropie steht. Wie sich $-H$ ohne äußeres Zutun einem Maximum nähert, so tut es auch die Entropie. • Dabei erscheint uns also die Eigenschaft der Entropie, einem Maximum beständig zuzustreben, als ein Streben des Gases, von einem weniger wahrscheinlichen zu einem wahrscheinlicheren Verteilungszustande zu gelangen.

II. Maxwell-Boltzmannsches Gesetz.

Für das Maxwellsche Verteilungsgesetz, mit dem wir uns in der Einleitung (Abschnitt 5) bekannt gemacht haben, mit der von Boltzmann gegebenen Erweiterung bei Berücksichtigung des Einflusses äußerer Kräfte lieferte G. Jäger eine Herleitung, welche im wesentlichen die hydrostatischen Grundgleichungen benutzt. Vorausgesetzt wird, daß ein Verteilungsgesetz unter den Geschwindigkeiten der Gasmolekeln existiere und, was bei jeder Ableitung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes angenommen werden muß, daß das Gas „molar und molekular“ [1]) ungeordnet ist, worunter zu verstehen ist, daß sowohl verschiedene Teile des Gases dieselbe Eigenschaft besitzen, daß aber unter den Molekeln keine bestimmten Gruppierungen vorkommen, sondern daß die Beziehungen einer jeden Molekel zu jeder anderen im Mittel, d. h. über eine genügend große Zeit genommen, dieselben sind. Wir könnten das etwa auch ausdrücken, daß wir sagen, die Molekeln sowohl als auch deren Geschwindigkeiten sind in jedem Volumelement des Gases gleichmäßig verteilt.

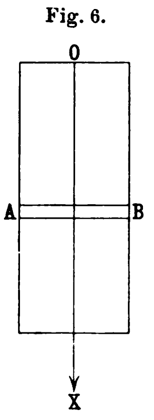
Wir denken uns nun ein zylindrisches Gefäß (Fig. 6), OX sei dessen Achse und gleichzeitig die x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Senkrecht zur x-Achse denken wir uns

---

[1]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, S. 21.

zwei Ebenen AB, welche sich in dem unendlich kleinen Abstande δ voneinander befinden. Der Zylinder sei mit einem einfachen Gas erfüllt. Auf jede Molekel desselben, welche zwischen den Ebenen AB liegt, wirke eine Kraft ξ parallel der Richtung OX. So oft demnach eine Molekel die Ebene AB in der Richtung OX passiert, erfährt sie einen Energiezuwachs a, welcher gleich der Arbeit $\xi\delta$ ist, die die Kraft ξ dabei leistet. Die in entgegengesetzter Richtung passierenden Molekeln erfahren eine Energieverminderung von gleicher Größe.

Fig. 6.



Für den Gleichgewichtszustand parallel zur x-Achse gilt die hydrostatische Grundgleichung

$$\varrho X - \frac{dp}{dx} = 0,$$

wobei wir unter ϱ die Dichte, unter X die Kraft auf die Masseneinheit des Gases und unter p den Druck des Gases zu verstehen haben. Bringen wir die Gleichung in die Form

$$\frac{dp}{\varrho} = X dx,$$

so ist $X dx$ die Arbeit, welche die Kraft X leistet, wenn die Masseneinheit des Gases den Weg dx zurücklegt. Wir wollen diese Arbeit mit dA bezeichnen, erhalten sonach

$$\frac{dp}{\varrho} = dA$$

oder integriert

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{\varrho} = A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

A ist dann die Gesamtarbeit der Kraft, wenn die Masseneinheit des Gases beim Transport von dem Druck p_0 zu dem Druck p_1 übergeht.

Das Gas in unserem Gefäße sei ein ideales, befolge also das Boyle-Charlessche Gesetz

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{p_0}{\varrho_0}.$$

Daraus folgt

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{p_0}{\varrho_0} \frac{1}{p}$$

und es wird Gleichung (23)

$$\frac{p_0}{\varrho_0} \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = A$$

oder

$$l \frac{p_1}{p_0} = A \frac{\varrho_0}{p_0}$$

und weiter

$$p_1 = p_0 \, e^{A \frac{\varrho_0}{p_0}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24)$$

Passiert die Masseneinheit des Gases die Ebenen AB in der Richtung der x-Achse, so ist die zugehörige Arbeit

$$A = n a,$$

wenn wir unter n die Zahl der Molekeln der Masseneinheit des Gases verstehen.

Wir fanden nun in der Einleitung (Abschnitt 1) für die Beziehungen zwischen Druck und Dichte

$$\frac{p_0}{\varrho_0} = \frac{n m \overline{c^2}}{3}.$$

Folglich gilt auch

$$A \frac{\varrho_0}{p_0} = n a \cdot \frac{3}{n m \overline{c^2}} = \frac{3 a}{m \overline{c^2}}$$

und für Gleichung (24) resultiert

$$p_1 = p_0 \, e^{\frac{3 a}{m \overline{c^2}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24\,\mathrm{a})$$

„Diesen Ausdruck für die Beziehung zwischen p_1 und p_0 wollen wir jetzt aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie ableiten." Ist ein Gleichgewichtszustand vorhanden, so müssen in derselben Zeit ebensoviel Molekeln unsere Ebenen AB von oben nach unten als umgekehrt von unten nach oben durchsetzen. „Wir nehmen nun an, daß ein Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Gasmolekeln existiere, dessen Form uns

jedoch unbekant ist.“ Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ebene AB besitzt, deren Wert zwischen u und $u + du$ liegt, wollen wir $f(u)\,du$ nennen. Machen wir ferner die Voraussetzung, daß die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des oberen Teiles des Gefäßes N_0, jene im unteren N_1 sei, so haben wir oben in der Volumeinheit $N_0 f(u)\,du$ Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$. Die entsprechende Anzahl unten ist $N_1 f(u)\,du$. Von diesen Molekeln wandert nun in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene AB von oben nach unten die Zahl $u N_0 f(u)\,du$. Errichten wir nämlich über der Flächeneinheit unserer Ebene einen Zylinder von der Höhe u, so gehen in der Sekunde sämtliche Molekeln, die die Geschwindigkeitskomponente u besitzen, nach unten. Der Inhalt unseres Zylinders ist aber u und in der Volumeinheit haben wir $N_0 f(u)\,du$ Molekeln der oben gekennzeichneten Art, folglich ist die Gesamtzahl dieser Molekeln in dem Zylinder $N_0 u f(u)\,du$, und das ist auch, wie schon erwähnt, die Zahl der bewußten Molekeln, welche in der Sekunde durch die Flächeneinheit der Ebene AB nach unten wandern.

Wollen wir die Zahl der Molekeln wissen, welche überhaupt in der Zeiteinheit die Flächeneinheit von oben nach unten durchsetzen, so haben wir den gewonnenen Ausdruck über alle Geschwindigkeitskomponenten u zwischen den Grenzen 0 und ∞ zu integrieren, also zu bilden

$$\int_0^\infty N_0 u f(u)\,du = N_0 \frac{\bar{u}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

Bilden wir nämlich den Mittelwert aller positiven u und nennen denselben $\bar{u}$, so würden wir dasselbe Resultat erhalten, wenn wir annehmen, die eine Hälfte der vorhandenen Molekeln fliege mit der Geschwindigkeitskomponente $\bar{u}$ nach oben, die andere Hälfte nach unten. Diese letztere Hälfte würde also für die Zahl der in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der Ebene AB durchsetzenden Molekeln den Ausdruck $\frac{N_0}{2}\,\bar{u}$ liefern.

„Bilden wir jetzt die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der Ebene AB von unten nach oben

durchsetzen, so wird das nur jenen Molekeln möglich sein, welche senkrecht zur Ebene AB eine Komponente der kinetischen Energie besitzen, die größer ist als a, d. h. für welche

$$\frac{m u^2}{2} > a$$

ist. Also nur jene Molekeln, denen eine Geschwindigkeitskomponente

$$u > \sqrt{\frac{2a}{m}}$$

zukommt, können die Ebene AB nach oben passieren, weshalb die Grenzen unseres Integrals für diesen Fall nicht 0 und ∞, sondern $\sqrt{\frac{2a}{m}}$ und ∞ sein werden. Wir bekommen demnach für die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit nach oben fliegenden Molekeln

$$\int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} N_1 u f(u) du \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II)}$$

Für den Fall des Gleichgewichts muß

$$I = II,$$

d. h.

$$\frac{N_0 \bar{u}}{2} = N_1 \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u f(u) du \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

sein.

Nach bekannten Formeln der kinetischen Gastheorie (siehe Einleitung, Abschnitt 1) ist aber

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{p_0}{p_1}.$$

Mit Zuziehung der Gleichung (25) können wir sonach bilden

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{p_0}{p_1} = \frac{2}{\bar{u}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u f(u) du.$$

„Da nun nach Gleichung (24 a)

$$\frac{p_0}{p_1} = e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}$$

ist, so erhalten wir die Beziehung

$$\int\limits_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\,f(u)\,du = \frac{\bar{u}}{2}\,e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

Wir wollen jetzt

$$\sqrt{\frac{2a}{m}} = x$$

setzen. Es wird demnach

$$\int\limits_{x}^{\infty} u\,f(u)\,du = \frac{\bar{u}}{2}\,e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}}.$$

Diese Gleichung besagt, daß $\int u\,f(u)\,du$ für $u = \infty$ den Wert 0 und für $u = x$ den Wert $-\frac{\bar{u}}{2}\,e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}}$ annimmt. Wir können demnach schreiben

$$\int x\,f(x)\,dx = -\frac{\bar{u}}{2}\,e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}}.$$

Das Differential davon ist

$$x\,f(x)\,dx = \frac{3\,\bar{u}\,x}{2\,\overline{c^2}}\,e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}}\,dx.$$

Daraus erhalten wir die Funktion

$$f(x) = \frac{3\,\bar{u}}{2\,\overline{c^2}}\,e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}}.$$

Es ist somit die Funktion $f(x)$ gefunden."

Kennen wir einmal diese Funktion, so läßt sich nach dem Vorgang, den wir in der Einleitung (Abschnitt 5) befolgten, das Maxwellsche Gesetz leicht erhalten. Nehmen wir nämlich wiederum an, die Komponenten einer Geschwindigkeit seien u, v, w, so ist nach der letzten Beziehung die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzt,

$$f(u)\,du = \frac{3\bar{u}}{2\bar{c^2}}\, e^{-\frac{3u^2}{2\bar{c^2}}}\, du.$$

Für eine Komponente zwischen v und $v + dv$ erhalten wir gleicherweise

$$f(v)\,dv = \frac{3\bar{v}}{2\bar{c^2}}\, e^{-\frac{3v^2}{2\bar{c^2}}}\, dv.$$

Wegen der gleichmäßigen Verteilung sämtlicher Geschwindigkeiten ist natürlich

$$\bar{u} = \bar{v} = w.$$

Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit im oberen Teile unseres Gefäßes nannten wir N_0. Die Zahl jener, welche gleichzeitig eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, ist somit

$$N_0 f(u)\,du,$$

welcher Ausdruck, von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert, wiederum die Gesamtzahl N_0 ergeben muß. Wir haben somit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N_0 f(u)\,du = N_0,$$

woraus folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\,du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3\bar{u}}{2\bar{c^2}}\, e^{-\frac{3u^2}{2\bar{c^2}}}\, du = 1.$$

Wir wollen

$$\frac{3u^2}{2\bar{c^2}} = y^2$$

setzen, somit wird

$$du = \sqrt{\frac{2\bar{c^2}}{3}}\, dy.$$

Weiteres ergibt sich

$$\bar{u}\sqrt{\frac{3}{2\bar{c^2}}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}\, dy = 1.$$

Da nun

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}\, dy = \sqrt{\pi}$$

ist, so folgt

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3\pi}}$$

und

$$f(u) = \sqrt{\frac{3}{2\pi\overline{c^2}}}\, e^{-\frac{3u^2}{2\overline{c^2}}} = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}},$$

wobei wir $\frac{2\overline{c^2}}{3} = \alpha^2$ eingeführt haben. Unter α verstehen wir jetzt, wie in der Einleitung (Abschnitt 5), die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln; gleichzeitig haben wir das Maxwellsche Verteilungsgesetz in derselben Form gefunden, wie wir es in der Einleitung (Abschnitt 5) dargestellt haben.

Wir denken uns jetzt unser Gefäß nicht wie ursprünglich von einem einzigen Ebenenpaar AB, sondern von einer sehr großen Zahl paralleler Ebenenpaare durchsetzt, welche alle dieselbe Eigenschaft wie das Ebenenpaar AB besitzen. Während wir uns die zwei Ebenen je eines Paares unendlich nahe aneinander dachten, sei der gegenseitige Abstand je zweier benachbarter Paare zwar sehr klein, aber doch so groß, daß darin noch eine sehr große Anzahl von Molekeln vorhanden ist. „Es läßt sich dann für zwei aufeinanderfolgende Gasschichten genau dieselbe Überlegung wiederholen, wie wir sie früher auf das einzelne Ebenenpaar AB angewendet haben.“

Nennen wir die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit der aufeinanderfolgenden Gasschichten N_0, N_1, N_2, ..., den Zuwachs der kinetischen Energie, welche eine Molekel beim Passieren der einzelnen Ebenen erfährt: a_1, a_2, a_3, ..., so ist nach Gleichung (24):

$$N_1 = N_0\, e^{\frac{3a_1}{m\overline{c^2}}},$$

$$N_2 = N_1\, e^{\frac{3a_2}{m\overline{c^2}}} = N_0\, e^{\frac{3(a_1+a_2)}{m\overline{c^2}}},$$

. . . .

. . . .

$$N_k = N_0\, e^{\frac{3(a_1+a_2+\cdots a_k)}{m\overline{c^2}}} = N_0\, e^{\frac{3\chi}{\overline{c^2}}},$$

wenn wir $a_1 + a_2 + \cdots + a_k = -m_\chi$ setzen.

Da die Arbeit der Kräfte gleich ist der Zunahme der kinetischen Energie, somit gleich der Abnahme der potentiellen, so

können wir χ als das Potential der äußeren Kräfte auffassen und damit unsere Formel nicht nur nach einer Richtung, sondern nach allen drei Richtungen des Raumes erweitern. Es ist dann die Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, gegeben durch:

$$\frac{N_0}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{3\chi}{\bar{c}^2} - \frac{u^2}{\alpha^2}}\, du = \frac{N_0}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{1}{\alpha^2}(u^2 + 2\chi)}\, du,$$

da ja, wie bereits erwähnt wurde, $\alpha^2 = \frac{2\bar{c}^2}{3}$ ist. Es ist somit N_0 die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit an einer Stelle des Gases, für welche das Potential der äußeren Kräfte gleich Null ist.

Wir haben damit das Maxwellsche Verteilungsgesetz mit jener Ergänzung gefunden, welche ihm Boltzmann[1]) gegeben hat.

III. Gültigkeit des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes für beliebig kleine Kraftfelder.

Das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten können wir auch aus folgender Bedingung entwickeln. Das Gleichgewicht in dem Gefäß (Fig. 6) können wir an folgende Bedingung knüpfen. Wir setzen wieder voraus, daß ein Verteilungsgesetz überhaupt existiert, daß das Gas in beiden Teilen des Gefäßes molar und molekular ungeordnet ist, und daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ hat, $f(u)\,du$ ist. Durchsetzt eine derartige Molekel von oben nach unten die Ebenen AB, so verwandelt sich ihre Geschwindigkeitskomponente u in u', indem ja durch die Arbeit, welche die Kräfte zwischen den Ebenen AB leisten, die Molekel einen Zuwachs ihrer kinetischen Energie erfährt. Da die Kräfte parallel zur x-Achse wirken, so wird an der Geschwindigkeit der Molekel nur die Komponente senkrecht zu AB eine Änderung erfahren, und es muß die kinetische Energie

$$\frac{m u'^2}{2} - \frac{m u^2}{2} = a \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

---

[1]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, S. 137 (1896).

sein, wenn wir unter a wieder die Arbeit verstehen, welche die äußeren Kräfte leisten, wenn die Molekel die Ebenen AB passiert. Die Zahl der Molekeln dieser Art, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebenen AB aus dem oberen Teil des Gefäßes in den unteren übertreten, ist $N_0 u f(u) du$. Das Gas im unteren Teil empfängt demnach in der Sekunde $N_0 u f(u) du$ Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u'. Soll nun Gleichgewicht bestehen, so müssen von dem unteren Teil ebensoviel Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u' nach oben übertreten. Diese Zahl ist aber $N_1 u' f(u') du'$, folglich muß

$$N_0 u f(u) du = N_1 u' f(u') du' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

sein. Aus Gleichung (26) folgt aber durch Differentiation, daß

$$u du = u' du',$$

was für unsere Beziehung ergibt

$$N_0 f(u) = N_1 f(u').$$

Durch Differentiation dieser Gleichung erhalten wir

$$N_0 f'(u) du = N_1 f'(u') du'.$$

Dividieren wir jetzt diese Gleichung durch Gleichung (27), so erhalten wir

$$\frac{1}{u} \frac{f'(u)}{f(u)} = \frac{1}{u'} \frac{f'(u')}{f(u)}.$$

Diese letzte Gleichung ist nun vollständig unabhängig von der Arbeit, welche die Kräfte zwischen den Ebenen AB leisten. Ändert sich diese Arbeit, so ändert sich damit auch u', d. h., wir können die Größe u' in unserer Gleichung ganz willkürlich wählen, ohne daß dadurch die Gültigkeit der Gleichung eine Einbuße erfährt. Dies ist aber nur dann möglich, wenn $\frac{1}{u} \frac{f'(u)}{f(u)}$ einen konstanten Wert hat. Wir wollen somit

$$\frac{1}{u} \frac{f'(u)}{f(u)} = -\lambda$$

setzen, wobei wir unter λ eine ganz willkürliche Konstante verstehen. Schreiben wir die Gleichung in der Form

$$\frac{f'(u)}{f(u)} du = -\lambda u du,$$

so können wir leicht die Funktion $f(u)$ bestimmen, indem wir durch Integration erhalten

$$l f(u) = -\lambda \frac{u^2}{2} + l A.$$

Das ist aber dieselbe Gleichung, welche wir bereits in der Einleitung (Abschnitt 5) erhalten haben und deren weitere Behandlung uns das Maxwellsche Verteilungsgesetz liefert. Diese Eigenschaft des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes, daß bei Vorhandensein äußerer Kräfte die Dichte des Gases sich immer so verteilen muß, daß aus jedem Volumelement in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln von einer bestimmten Geschwindigkeit ausfliegen müssen, als Molekeln derselben Geschwindigkeit in das Volumelement eintreten, wollen wir nun benutzen, um nachzuweisen, daß auch für den Fall, als äußere Kräfte nur über sehr kleine Räume wirken, das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gültig bleibt.

Wir haben nämlich bisher dieses Gesetz immer unter der Voraussetzung abgeleitet, daß in jedem auch noch so kleinen Volumen gleichzeitig eine sehr große Anzahl von Molekeln vorhanden ist, so daß wir auch für jedes Volumelement annehmen konnten, daß in demselben Molekeln von allen möglichen Geschwindigkeiten vorhanden sind. Gehen wir aber für die Volumelemente auf Räume herab, deren Dimensionen sich mit den Molekeldimensionen direkt vergleichen lassen, so können wir nicht mehr annehmen, daß in einem solchen Raum eine große Anzahl von Molekeln vorhanden sei, sondern daß deren Zahl in dem betreffenden Raum beständig wechseln wird, da ja durch das Umherfliegen der Molekeln sich dieselben beständig häufen und zerstreuen werden, und wir nur für den Fall, daß wir größere Räume in Betracht ziehen, von einer bestimmten Gasdichte sprechen können, während für sehr kleine Räume diese Dichte beständig wechseln wird, ja gelegentlich auch Null werden kann, was der Fall ist, wenn gar keine Molekel in dem betreffenden Raum vorhanden ist.

Denken wir uns jetzt nun eine äußere Kraft, welche auf die Molekeln wirkt, aber nur innerhalb eines so engen Raumes, daß gleichzeitig nur eine geringe Anzahl von Molekeln in diesem Raum vorhanden sein könne, so wäre es möglich, daß unsere Gesetze vielleicht gar nicht mehr gelten. Es wurden tatsächlich

Überlegungen gemacht, welche für so kleine Räume ganz andere Eigenschaften folgern, als aus dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz hervorgehen würden.

Um derartige Folgerungen begreifen zu können, wollen wir vorerst eine Überlegung machen, welche sich auf die Bestimmung der Gasdichte bezieht, wenn keine äußeren Kräfte vorhanden sind. Wir betrachten ein Raumelement eines größeren mit Gas erfüllten Raumes, für welchen das Gas im mechanischen und thermischen Gleichgewicht sich befindet, so daß in allen Punkten des Raumes das Gas konstante Dichte besitzt, was wir auch so ausdrücken können, daß die Zahl N der Molekeln in der Volumeinheit für alle Punkte des Raumes dieselbe ist. Nun haben wir aber gerade erwähnt, daß nach der kinetischen Gastheorie diese Zahl für sehr kleine Räume beständig wechselt. Wir können aber trotzdem unseren Begriff aufrecht erhalten, wenn wir anstatt der Gasdichte für einen bestimmten Zeitpunkt die mittlere Dichte des Gases in unserem kleinen Raum für eine längere Zeit einführen. Wir behaupten also, daß, wenn ν die jeweilige Zahl der Molekeln während einer unendlich kleinen Zeit dt in dem beliebig kleinen Volumen ω ist, dann

$$N = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\nu}{\omega} \, dt$$

sein muß, vorausgesetzt, daß das Zeitintervall $t_2 - t_1$ genügend groß ist.

Wir können uns dies etwa folgendermaßen klar machen. Wir denken uns durch unser Gas zwei parallele Ebenen in dem sehr kleinen Abstand δ voneinander gelegt. In der Volumeinheit des Gases seien ν Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente ξ senkrecht gegen die Ebenen vorhanden. „Von diesen Molekeln werden $\nu\xi$ in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene passieren. Die Strecke δ zwischen den beiden Ebenen werden sie in der Zeit $\frac{\delta}{\xi}$ zurücklegen. Die mittlere Zahl der Molekeln in dem Raum δ, d. h. in einem Zylinder von der Höhe δ und der Grundfläche 1, ist daher

$$\nu\xi \frac{\delta}{\xi} = \nu\delta,$$

wobei wir als Zeitintervall die Zeiteinheit benutzt haben, was erlaubt ist, weil wir als solche jede beliebige Zeitgröße wählen können. Dehnen wir diese Betrachtung auf alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten ξ aus, so ergibt sich als mittlere Zahl der Molekeln im Volumen δ

$$\Sigma \nu \delta = \delta \Sigma \nu = \delta N,$$

wobei N jetzt die Zahl sämtlicher Molekeln in der Volumeinheit ist. Die Summierung ist dabei über alle positiven und negativen ξ auszudehnen, d. h. wir ziehen gleichzeitig die Molekeln, welche von oben nach unten und jene, welche von unten nach oben fliegen, in Betracht.

Dividieren wir jetzt die Zahl der Molekeln im Raum δ durch den Raum selbst, so erhalten wir N als die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit", womit unsere obige Behauptung bewiesen ist. Die von uns durchgeführte Untersuchung gilt natürlich nur insofern, als die Molekeln als Punkte aufgefaßt werden können, oder für den Fall, daß das Gas derartig verdünnt ist, daß die Größe der Molekeln gegenüber ihrem mittleren Abstande voneinander zu vernachlässigen ist.

Wir statten unsere beiden Ebenen derart aus, daß jede auf die Gasmolekeln in dem Momente, wo sie die Ebenen passieren, eine Kraft ausübe, welche für jede Ebene gleich groß ist, aber stets gegen das Innere des Zwischenraumes δ gerichtet ist, d. h., so oft eine Molekel in den Zwischenraum δ eintritt, soll sie den Energiezuwachs a erfahren, den sie beim Austritt wieder einbüßt. „Wir nehmen δ so klein an, daß wir jenen Fall, daß eine Molekel zwischen den beiden Ebenen einen Zusammenstoß mit einer anderen erfährt, außer Betracht lassen können." Jede Molekel, welche demnach von außen kommend die eine Ebene passiert, geht auch durch die andere ungestört weiter.

„Wir fragen nun: Wie groß ist jetzt die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zwischen den beiden Ebenen, wenn sie im übrigen Gefäß N ist? Wir wollen wieder in der obigen Weise vorgehen. $\nu \xi$ Molekeln passieren in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene AB, ändern aber beim Passieren ihre Komponente ξ in ξ', und zwar ist nach unserer Annahme $\xi' > \xi$, da eine jede Molekel den Energiezuwachs a erfährt. Die Zeit, welche eine jede solche Molekel zwischen den Ebenen zubringt, ist $\frac{\delta}{\xi'}$; die



mittlere Zahl dieser herausgehobenen Molekeln im Raume δ ist somit

$$\nu \xi \cdot \frac{\delta}{\xi'} = \nu \delta \frac{\xi}{\xi'},$$

die Gesamtzahl hingegen

$$\Sigma \nu \delta \frac{\xi}{\xi'} = \delta \Sigma \frac{\nu \xi}{\xi'} = \delta N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)},$$

wobei wir unter $\overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)}$ den Mittelwert sämtlicher $\frac{\xi}{\xi'}$ verstehen.

Nun ist aber nach unserer Voraussetzung jedes einzelne $\frac{\xi}{\xi'}$ kleiner als Eins, folglich auch

$$\overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < 1$$

und

$$\delta N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < \delta N$$

oder

$$N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < N.$$

Das heißt: Zwischen unseren Ebenen ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit kleiner, und zwar beständig kleiner als im übrigen Gefäß.

Nach dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz hätten wir aber erwarten müssen, daß die Dichte des Gases zwischen beiden Ebenen größer sei als außerhalb. „Es hat somit den Anschein, als wäre die Möglichkeit vorhanden, daß für sehr kleine Räume bezüglich der Gasdichte andere Gesetze gelten als für genügend große oder als hätten die hydrostatischen Grundgleichungen für sehr kleine Räume keine Gültigkeit mehr.

Es sei schon jetzt erwähnt, daß dem nicht so ist, sondern daß unser Resultat einen ganz bestimmt definierten Gaszustand voraussetzt, der tatsächlich nicht vorhanden ist. Diese Definition besteht in dem Verlangen, daß zwischen den Ebenen nie eine Molekel einen Zusammenstoß erfahre, was in Wirklichkeit nicht vorkommt.

Wie leicht man aber geneigt sein kann, die obige Überlegung für bindend anzusehen, geht aus einem anderen Beispiel hervor, welches tatsächlich von anderer Seite angegeben wurde und etwa in folgendem besteht. Es sollte gezeigt werden, daß sich eine Gastheorie in gleicher Weise wie die bestehende entwickeln lasse, wenn man den Molekeln lediglich Anziehungskräfte beilegt. Sieht man z. B. die Molekeln als Kugeln an, welche beim Zusammentreffen wie Billardbälle wieder auseinanderfliegen, so würde man denselben Effekt erzielen, wenn beim Durchschneiden der Wirkungssphären zwei Molekeln sich mit sehr großer Kraft anziehen würden. Sie würden dann einfach durcheinander hindurchfliegen und sich nach der Trennung gerade so bewegen, als hätten wir es mit einem Zusammenstoß vollkommen elastischer Kugeln zu tun gehabt.

Hätten wir in Wirklichkeit zwei im übrigen ganz gleiche Gase nur mit dem Unterschied, daß die Abstoßungskräfte zwischen den Molekeln beim einen durch analoge Anziehungskräfte beim anderen ersetzt wären, so würden sich tatsächlich diese beiden Gase sehr verschieden verhalten. Daß man nach den obigen Annahmen das gleiche Verhalten beider Gase folgerte, rührt davon her, daß man im zweiten Fall ein Gas annahm, welches „molekular geordnet“ ist; denn die Forderung, gleichzeitig sollen sich nie mehr als zwei Wirkungssphären durchschneiden, läuft auf eine bestimmte „molekulare Ordnung“ hinaus, die bei einem wirklichen Gas nie vorkommt. Vielmehr gilt für alle Fälle das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz.

Wir haben gesehen, daß, wenn wir uns in einem Gefäß, welches ein einfaches Gas enthält, eine ideale Trennungsebene von der Eigenschaft denken, daß jede Molekel, welche nach einer bestimmten Richtung diese Ebene durchsetzt, einen bestimmten Energiezuwachs a erfährt, während sie beim Passieren in der entgegengesetzten Richtung die Energie a einbüßt, nur dann Gleichgewicht herrschen kann, wenn auf der einen Seite der idealen Ebene das Gas eine größere Dichte besitzt als auf der anderen. In dem dichteren Teil des Gases ist immer eine bestimmte Anzahl von Molekeln vorhanden, welche diesen Gefäßteil nicht verlassen können, das sind alle jene Molekeln, deren Geschwindigkeitskomponente ξ senkrecht gegen die ideale Ebene kleiner als $\sqrt{\frac{2a}{m}}$

ist. So oft eine derartige Molekel gegen die ideale Ebene fliegt, wird sie wie von einer festen Wand reflektiert. Denken wir uns nun parallel zu unserer Ebene in dem sehr geringen Abstande δ eine zweite, welche ebenfalls die Eigenschaft hat, daß sie den Molekeln, welche sie passieren, einen Energiezuwachs erteilt, so können wir drei Arten von Kombinationen zweier Ebenen unterscheiden. Erstens können die Kräfte gleichgerichtet sein. Es wird dann eine jede Molekel beim Passieren einer der Ebenen in einer bestimmten Richtung von jeder einen Energiezuwachs erfahren oder durch jede eine Einbuße an Energie erleiden, je nachdem die Molekel in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung die Ebenen durchfliegt. Zweitens können die Kräfte entgegengesetzt und zwar nach außen gerichtet sein. Es wird dann eine jede Molekel, die in den Zwischenraum eintritt, Energie verlieren, jede austretende Molekel Energie gewinnen, gleichgültig, von welcher Seite der beiden Ebenen die Molekeln kommen. Drittens können die Kräfte entgegengesetzt, aber nach innen gerichtet sein. Es gewinnt dann jede in den Zwischenraum eintretende Molekel Energie und verliert Energie beim Verlassen des Zwischenraumes.

„Erfährt eine Molekel in dem Zwischenraum einen Zusammenstoß, so wird die Regel die sein, daß die stoßende Molekel außerhalb dieses Raumes liegt. Machen wir δ unendlich klein, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß beide Molekeln beim Zusammenstoß im Raume δ liegen, unendlich klein höherer Ordnung sein, so daß wir sagen können, die Zusammenstöße finden so statt, daß die stoßende Molekel außerhalb des in Betracht gezogenen Raumes liegt. Die gestoßenen Molekeln werden ebenfalls wieder Geschwindigkeiten besitzen, welche das Maxwellsche Verteilungsgesetz befolgen, da ja die stoßenden Molekeln im oberen und unteren Teil des Gefäßes nach diesem Gesetz verteilt sind.“

Wir wollen nun den ganz speziellen Fall betrachten, daß unsere beiden Ebenen horizontal seien und daß die Kräfte in beiden nach abwärts gerichtet sind, so daß eine Molekel, welche von oben die erste Ebene passiert, den Energiezuwachs a_1, beim Passieren der zweiten Ebene den Zuwachs a_2 erfährt. Jede Molekel, die von oben kommt, kann daher beide Ebenen passieren und gewinnt dabei noch den Energiezuwachs $a_1 + a_2$, somit werden sämtliche Molekeln, welche von unten kommen und senkrecht

gegen die Ebene eine Energie besitzen, die kleiner als $a_1 + a_2$ ist, nicht beide Ebenen passieren können. Jene Molekeln, welche eine Energie zwischen a_2 und $a_1 + a_2$ besitzen, werden zwar in den Zwischenraum eintreten, aber von der oberen Ebene reflektiert werden, jene Molekeln schließlich, deren Energie kleiner als a_1 ist, werden schon an der unteren Ebene eine Reflexion erfahren. Aber auch jene Molekeln, welche von unten in den Zwischenraum eintreten und vermöge ihrer Energie auch die obere Ebene passieren könnten, können im Zwischenraum einen Stoß erfahren und dadurch eine derartige Energieeinbuße erleiden, daß sie nicht mehr fähig sind, die obere Ebene zu passieren. Andererseits können aber auch Molekeln geringerer Energie durch einen Stoß im Zwischenraum eine derartige Geschwindigkeit erlangen, daß sie die Eignung besitzen, auch die obere Ebene zu passieren. Für den Fall eines Beharrungszustandes müssen nun wiederum die Stöße so stattfinden, daß jeder Anzahl von Molekeln, welche eine bestimmte Energieeinbuße erfahren, eine gleich große Anzahl entspricht, die den entsprechenden Energiezuwachs gewinnen. Dies ist wiederum nur dann möglich, wenn der Maxwellsche Verteilungszustand vorhanden ist, d. h., es muß auch innerhalb des beliebig kleinen Zwischenraumes δ die Verteilung der Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Gesetz vorhanden sein. Dieser Zustand läßt sich allerdings nicht für einen gegebenen Zeitmoment an den wenigen Molekeln innerhalb des Zwischenraumes δ erkennen, sondern wir müssen unsere Beobachtung über sämtliche Molekeln, die während einer genügend langen Zeit im Zwischenraum δ vorhanden sind, ausdehnen. Wir erkennen jetzt auch, daß, wenn das Maxwellsche Verteilungsgesetz im oberen und unteren Teil des Gefäßes als auch im Zwischenraum δ herrscht, die Dichtenverteilung derart sein muß, wie sie aus der Boltzmannschen Ergänzung des Maxwellschen Gesetzes folgt.

Wir wollen dies noch an folgendem Beispiel illustrieren. Unsere beiden Ebenen seien mit Kräften ausgestattet, die gegen das Innere des Zwischenraumes gerichtet sind. „Ob demnach eine Molekel von oben oder von unten in den Zwischenraum tritt, immer erfährt sie einen Energiezuwachs.“ Würden demnach im Zwischenraum gar keine Zusammenstöße vorkommen, so würde daselbst nicht der Maxwellsche Verteilungszustand herrschen, indem Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zu den Ebenen

zwischen Null und einer bestimmten Größe nie vorkommen könnten. Da aber innerhalb des Zwischenraumes Zusammenstöße vorkommen, so werden auch Geschwindigkeitskomponenten entstehen, welche innerhalb der genannten Grenzen liegen, aber es können derartige Molekeln den Zwischenraum überhaupt nicht mehr verlassen, weil sie sowohl beim Stoß auf die obere als auf die untere Wand wie von starren Wänden reflektiert werden. Soll nun wiederum ein Beharrungszustand sich einstellen, so müssen sich diese Molekeln, welche den Zwischenraum nicht mehr verlassen können, mit jenen anderen, welche beständig den Zwischenraum von oben nach unten und umgekehrt passieren, so ergänzen, daß sie zusammengenommen den Maxwellschen Verteilungszustand realisieren. Tun sie aber das, so gilt ebenfalls wieder die Boltzmannsche Ergänzung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, welche uns die Dichtenverteilung kennen lehrt, die unter dem Einfluß äußerer Kräfte sich einstellt.

Wo immer demnach äußere Kräfte auf ein Gas wirken, ob diese Kräfte jetzt auf größere Distanzen oder auf beliebig kleine Entfernungen wirksam sind, ob wir es mit Kräften wie der Schwerkraft oder mit Kräften zu tun haben, wie sie etwa eine Molekel auf ihre Nachbarmolekeln ausübt, immer bewahrt das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten und der Gasdichte seine Gültigkeit.

IV. Die Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase.

Wir haben in der Einleitung (Abschnitt 13) den Begriff des Virials kennen gelernt und fanden die Beziehung, daß

$$\Sigma m\overline{c^2} + \Sigma \overline{Xx + Yy + Zz} = 0.$$

Dabei verstanden wir unter X, Y, Z die Komponenten der äußeren Kräfte, welche auf eine Molekel wirken. Schreiben wir nun den Molekeln auch Anziehungskräfte untereinander zu, so können wir diese Kräfte, welche auf irgend eine Molekel von den sie umgebenden Molekeln ausgeübt werden, ebenfalls wie äußere Kräfte

betrachten und auf sie dieselben Überlegungen anwenden, welche wir bei der Ableitung des Virialsatzes gemacht haben.

Wir nehmen also an, daß zwei Molekeln, deren Entfernung r sei, in der Richtung von r eine Kraft aufeinander ausüben, deren Größe durch $f(r)$ dargestellt wird. Es seien die Koordinaten der beiden Molekeln x, y, z bzw. x', y', z'. Die Kraft, welche dann eine auf die andere ausübt, ist für eine Molekel parallel den drei Achsen $f(r) \cdot \frac{x'-x}{r}$, $f(r) \cdot \frac{y'-y}{r}$, $f(r) \cdot \frac{z'-z}{r}$; für die andere Molekel sind die Kräfte gleich groß, aber entgegengesetzt bezeichnet. Bilden wir nun das Virial, so haben wir jede der Kraftkomponenten mit der entsprechenden Koordinate zu multiplizieren, also zu bilden für eine Molekel $x \, . \, f(r) \frac{x-x'}{r}$, $y \, . \, f(r) \frac{y-y'}{r}$, $z \, . \, f(r) \frac{z-z'}{r}$; für die zweite Molekel erhalten wir $-x' f(r) \frac{x-x'}{r}$, $-y' f(r) \frac{y-y'}{r}$, $-z' f(r) \frac{z-z'}{r}$. Addieren wir sämtliche Ausdrücke, so erhalten wir das Virial der Kräfte zwischen den beiden Molekeln. Dasselbe ist demnach

$$\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{r} \cdot f(r) = r f(r).$$

Bilden wir wieder den entsprechenden Mittelwert, so erhalten wir demnach für das Virial der sogenannten inneren Kräfte $\Sigma r f(r)$.

Wir setzen nun voraus, wir hätten ein Gas in dem Volumen v und unter dem Drucke p. Die Zahl der Molekeln sei n, ihre Masse m, ihre Geschwindigkeit c. Wir wissen, daß wir dann bei Einführung des Virials der Druckkräfte die Gleichung erhalten

$$3 p v = n m \overline{c^2}$$

(Einleitung, Abschnitt 13). Wir nehmen nun ohne weiteres an, daß auch die Molekeln aufeinander Kräfte ausüben, und zwar seien dieselben folgender Art. Wird der Abstand zweier Molekeln kleiner als eine bestimmte Größe, so sollen merkliche Anziehungskräfte zwischen den Molekeln auftreten. Außerdem denken wir uns die Molekeln aber als Kugeln, welche in dem Falle der Berührung einer weiteren Annäherung der Mittelpunkte eine sehr große Kraft entgegensetzen. Wir bilden uns also ein

ähnliches mechanisches System, wie es etwa zwei gewöhnliche vollkommen elastische Kugeln darstellen, welche zwar eine Anziehungskraft aufeinander ausüben, die aber im Falle eines Zusammenstoßes in Abstoßungskräfte übergehen, welche durch die elastischen Kräfte hervorgerufen werden. Wir werden demnach, solange r größer ist als der Durchmesser einer Kugel, d. h., solange sich zwei Molekeln nicht vollkommen berühren, Anziehungskräfte konstatieren können. Sobald aber Berührung der Molekeln eintritt, haben wir für jede weitere Annäherung sehr große Abstoßungskräfte einzuführen.

Es sei nun $f(r)$ jene Abstoßungskraft, welche vorhanden ist, wenn r kleiner wird als der Durchmesser σ einer Molekel. $F(r)$ hingegen sei die Anziehungskraft für den Fall als r größer als σ ist. Das Virial der Abstoßungskräfte ist nach den eingangs gemachten Überlegungen somit gegeben durch $\Sigma r f(r)$, während das Virial der Anziehungskräfte $\Sigma r F(r)$ lautet. Der Satz über das Virial ergibt uns sonach folgende Gleichung:

$$3pv = nm\overline{c^2} + \Sigma r f(r) + \Sigma r F(r) \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

„Über die Abstoßungskräfte machen wir die Hypothese, daß die Dauer des Stoßes vernachlässigt werden kann. Wir behandeln sie also wie elastische Momentankräfte.

Die Anziehungskräfte sollen sehr rasch, jedoch kontinuierlich mit wachsender Entfernung unmerklich werden und keine Funktion der Molekulargeschwindigkeit sein.

In diesen Grundhypothesen bleiben wir ganz auf dem Boden der van der Waalsschen Theorie.

Wir wollen uns aber insofern von der ursprünglichen Form derselben entfernen, als wir nicht die Hypothese einführen wollen, daß sich im Inneren des Gases die Kräfte der Moleküle völlig gegenseitig aufheben. Es erscheint vielmehr als Konsequenz unserer Grundanschauung, daß wenigstens in genügend verdünnten Gasen die Anziehungskräfte bei jedem Vorübergang oder Stoß zweier Moleküle zur Wirkung kommen. Es soll also die gegenseitige planetarische Beeinflussung der Moleküle in der Zustandsgleichung in Rücksicht gezogen werden“ (M. Reinganum). Wir wollen die Masseneinheit unseres Gases in Betracht ziehen. Für dieselbe ist

$$nm = 1,$$

also

$$\frac{n m \overline{c^2}}{3} = \frac{\overline{c^2}}{3} = R\,T.$$

Für die Abstoßungskräfte wollen wir annehmen, daß sie für

$$r = \sigma - \delta,$$

wobei δ gegen σ eine sehr kleine Größe ist, schon unendlich groß werden. Da wir ferner angenommen haben, daß die Anziehungskräfte mit wachsendem r ebenfalls sehr rasch abnehmen, so können wir für ein mäßig dichtes Gas voraussetzen, daß gleichzeitig nie mehr als zwei Molekeln in Wechselwirkung treten werden, indem die Wahrscheinlichkeit, daß sich gleichzeitig drei oder mehrere Molekeln auf einem so kleinen Raum zusammenfinden, als für die gegenseitige merkbare Anziehung notwendig ist, unendlich klein ist gegenüber der Wahrscheinlichkeit, daß zwei Molekeln in Wechselwirkung treten. Denken wir uns nun um jede der n Molekeln zwei Kugelflächen vom Radius r und $r + dr$ konstruiert, so ist das Volumen des Zwischenraumes je zweier entsprechender Flächen $4\pi r^2 dr$. Für die n Molekeln beträgt demnach dieser Gesamtraum $4\pi n r^2 dr$. Die Wahrscheinlichkeit nun, daß ein willkürlich gelegener Punkt in unserem Gas innerhalb eines solchen Zwischenraumes liegt, ist gegeben durch das Verhältnis des Volumens der Zwischenräume zum Gesamtvolumen des Gases v. Es ist somit diese Wahrscheinlichkeit $\frac{4\pi n r^2 dr}{v}$. Das ist demnach die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt irgend einer Molekel in einen derartigen Zwischenraum zu liegen kommt. Die Gesamtzahl der Molekeln innerhalb der Zwischenräume ist somit gegeben durch die Zahl n sämtlicher Molekeln, multipliziert mit der von uns gefundenen Wahrscheinlichkeit. Wir erhalten demnach dafür den Ausdruck

$$\frac{4\pi n^2 r^2}{v}\,dr.$$

Wir wollen nun unter einem Molekelpaar zwei Molekeln verstehen, deren eine mit ihrem Mittelpunkt in dem bewußten, der anderen Molekel zugehörigen Zwischenraum der beiden konzentrischen Kugelflächen zu liegen kommt. Da wir nun annehmen, daß gleichzeitig nie mehr als zwei Molekeln in Wechselwirkung

treten, so wird die Zahl von Molekelpaaren gerade halb so groß sein als die Zahl von Molekeln von der Eigenschaft, daß eine innerhalb des Zwischenraumes der anderen zu liegen kommt. Es ist somit die Zahl der Molekelpaare, deren Molekeln einen gegenseitigen Abstand zwischen r und $r + dr$ haben, gegeben durch

$$dn = \frac{2\pi n^2 r^2}{v} dr.$$

Wir haben in Kapitel II gezeigt, daß nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetze die Dichte eines Gases beeinflußt wird durch die vorhandenen äußeren Kräfte, und aus Kapitel III geht hervor, daß wir dieses Gesetz auch auf Kräfte anwenden können, die nur über sehr kleine Räume wirken, so daß die Gültigkeit dieses Gesetzes auch auf die Molekularkräfte ausgedehnt werden kann.

Wenn wir demnach unter $\chi(r)$ die Arbeit verstehen, die geleistet wird, wenn zwei Molekeln aus einer Entfernung, für welche ihre Anziehungskraft vernachlässigt werden kann, bis zur Entfernung r einander genähert werden, so finden wir nach dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz für die Zahl der Molekelpaare die Gleichung

$$dn = \frac{2\pi n^2 r^2}{v} \cdot e^{-\frac{3\chi(r)}{mc^2}} dr.$$

Bilden wir nun das Virial der Abstoßungskräfte für die Masseneinheit unseres Gases, so erhalten wir dies, indem wir die Zahl dn der Molekelpaare mit dem Ausdruck $rf(r)$ multiplizieren und diese Größe integrieren nach r über alle Räume, für welche die Abstoßungskräfte wirksam sind. Nun wissen wir aber, daß diese Abstoßungskräfte auftreten, wenn $r = \sigma$ wird, und für ein r, das nur ein Weniges kleiner als σ ist, schon unendlich werden. Wir wollen demnach jenen Wert von r, für welchen die Abstoßungskräfte unendlich groß werden, $\sigma - \delta$ setzen, wobei, wie schon öfter erwähnt, δ eine sehr kleine Größe ist. Nach dieser Erörterung ergibt sich für das Virial der Abstoßungskräfte

$$\Sigma r f(r) = \frac{2\pi n^2}{v} \int_{\sigma-\delta}^{\sigma} r^3 f(r)\, e^{-\frac{3\chi(r)}{mc^2}} dr \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Da $\chi(r)$ die Arbeit ist, welche die Kräfte leisten, wenn eine Molekel aus dem Unendlichen in die Entfernung r von einer zweiten Molekel gebracht wird, so ist

$$\chi(r) = \int_\sigma^\infty F(r)\,dr + \int_r^\sigma f(r)\,dr.$$

Das erste Glied dieses Ausdruckes ergibt somit im Virial einen Faktor, der vor das Integralzeichen der Gleichung (29) gesetzt werden kann. Es ist ferner negativ, da es die Wirkung der Anziehungskräfte darstellt, es liefert somit für die Gleichung (29) den Faktor

$$e^{-\frac{3}{m\bar{c}^2}\cdot\int_\sigma^\infty F(r)\,dr} = e^{\frac{c}{T}},$$

worin c eine positive Konstante bedeutet. Da die Grenzen des r einander unendlich nahe liegen, so kann überall dort, wo r nicht unter einem Funktionszeichen steht, es durch den konstanten Wert σ ersetzt werden, so daß wir schließlich Gleichung (29) schreiben können

$$\Sigma r f(r) = \frac{2\pi\sigma^3 n^2}{v} e^{\frac{c}{T}} \int_{\sigma-\delta}^{\sigma} f(r)\,.\,e^{-\frac{3}{m\bar{c}^2}\int_r^\sigma f(r)\,dr}\,dr.$$

Nach Boltzmann läßt sich das Integral folgendermaßen auswerten. „Wir setzen:

$$\int_r^\sigma f(r)\,.\,dr = y$$

und können das Integral schreiben:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{3}{m\bar{c}^2}y}\cdot dy,$$

da für $r = \sigma$, $y = 0$ und für $r = \sigma - \delta$, $y = \infty$ ist.

Letzteres Integral ist gleich:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{3}{m\bar{c}^2}y}\,dy = \frac{m\,\bar{c}^2}{3} = m R T.$$

Es wird daher

$$\Sigma r f(r) = \frac{2\pi\sigma^3 n^2 . m . R . T . e^{\frac{c}{T}}}{v} = \frac{3 R . b . e^{\frac{c}{T}} . T}{v} \quad . \; . \quad (30)$$

indem wir in der üblichen Weise setzen:

$$\tfrac{2}{3}\pi n \sigma^3 = b,$$

und beachten, daß $nm = 1$ ist."

Für das Virial der Anziehungskräfte erhalten wir nach dem früher eingeschlagenen Wege

$$\Sigma r F(r) = \frac{2\pi n^2}{v}\int_\sigma^\infty r^3 F(r) e^{-\frac{3\chi(r)}{m\overline{c^2}}} dr.$$

Hier ist

$$\chi(r) = \int_r^\infty F(r) dr.$$

Eine allgemeine Integration dieses Virials läßt sich nicht durchführen, sondern es ist notwendig, die Funktion $F(r)$ in bestimmter Form auszudrücken. Da wir jedoch das Anziehungsgesetz der Molekeln nicht kennen, so ist es uns auch nicht möglich, das Virial der Anziehungskräfte ohne neue Hypothese zu berechnen. Eines ist sicher, daß unser Integral bei konstanter Temperatur eine Konstante ergibt, da wir ja nur nach r integrieren und für diesen Wert in das Integral bestimmte konstante Grenzen eingesetzt werden. Gleichzeitig enthält das Integral aber auch die Größe $m\overline{c^2}$, das ist die doppelte mittlere kinetische Energie einer Molekel. Diese wiederum ist proportional der absoluten Temperatur, so daß im allgemeinen unser Integral eine Funktion der Temperatur sein wird. Wir können demnach

$$\Sigma r F(r) = \frac{2\pi n^2}{v}\varphi(T) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (31)$$

setzen, wobei also

$$\int_\sigma^\infty r^3 F(r) e^{-\frac{3\chi(r)}{m\overline{c^2}}} dr = \varphi(T)$$

angenommen wurde.

Führen wir nun in Gleichung (28) für das Virial der inneren Kräfte die Resultate aus den Gleichungen (30) und (31) ein, so ergibt dies

$$p v = R T\left(1 + \frac{b e^{\frac{c}{T}}}{v}\right) + \frac{2 \pi n^2}{3 v} \varphi(T).$$

Dies ist somit die wahre Zustandsgleichung wirklicher Gase, wenn deren Dichte eine mäßige bleibt.

Wir sind in unseren Erörterungen im allgemeinen M. Reinganum[1]) gefolgt, welcher zuerst die Anziehungskräfte der Molekeln in dieser Weise der Rechnung unterzog, was wir als einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis der Wirkungsweise dieser Kräfte betrachten müssen. Unter der Annahme, daß die Anziehungskräfte der Molekeln im Inneren eines Gases sich gegenseitig aufheben, so daß bei einer Bewegung zweier Molekeln lediglich die Abstoßungskräfte in Betracht kommen, wurde die Zustandsgleichung von H. A. Lorentz, L. Boltzmann, G. Jäger, van Laar u. a. berechnet. Doch da diese Arbeiten keine neuen physikalischen Anschauungen bringen, sondern sich lediglich mit der Lösung zum Teil sehr schwieriger mathematischer Probleme beschäftigen, wollen wir an dieser Stelle nicht näher auf sie eingehen.

Aus der Reinganumschen Gleichung läßt sich leicht die Zustandsgleichung in der van der Waalsschen Form zurückgewinnen. Setzen wir nämlich $c = 0$, ferner $\frac{3 \pi n^2}{3} \varphi(T) = -a$, wobei wir jetzt unter a eine Konstante verstehen, so wird unsere Gleichung

$$p v = R T\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}$$

oder

$$p = \frac{R T}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2},$$

was wir in die Form bringen können

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R T}{v\left(1 - \frac{b}{v}\right)} = \frac{R T}{v - b}.$$

---

[1]) Drudes Annalen 6, 533 ff. (1901).

Dies ergibt schließlich die bekannte van der Waalssche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

V. Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung.

Wir haben in den Abschnitten der Einleitung über die innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion der Gase erfahren, daß die Änderung dieser Eigenschaften mit der Temperatur sich in Wirklichkeit nicht so erweist, als es unsere Theorie ergeben hat. Wir haben an jenen Stellen bereits aufmerksam gemacht, daß wir in wirklichen Gasen die mittlere Weglänge nicht unabhängig von der Temperatur ansehen können, sondern daß sie mit wachsender Temperatur ebenfalls zunehmen muß, oder, was dasselbe besagt, es ist die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel mit den anderen macht, ebenfalls eine Funktion der Temperatur, und zwar derart, daß sie um so größer wird, je tiefer die Temperatur des Gases ist.

Es hat zuerst W. Sutherland[1]) den Versuch gemacht, die Anziehungskräfte der Molekeln bei Berechnung der mittleren Weglänge in Betracht zu ziehen, und wir wollen im folgenden die Sutherlandschen Überlegungen im wesentlichen wiedergeben.

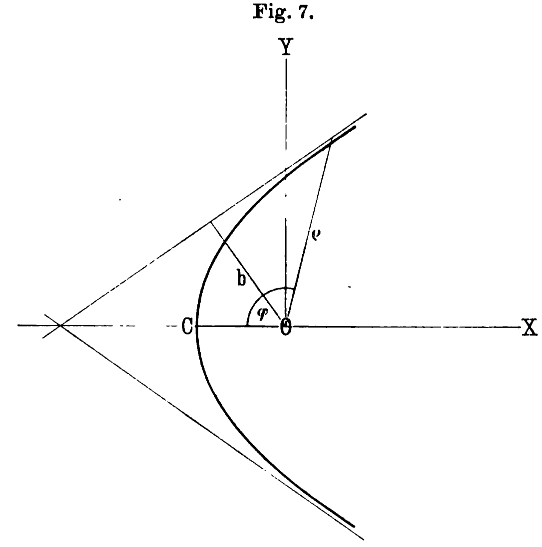
Wenn wir zwei Molekeln, welche im Verlaufe der Zeit zusammenstoßen, in Betracht ziehen, so handelt es sich dabei lediglich um ihre relative Bewegung gegeneinander. Wir können deshalb auch eine für die Rechnung als feststehend ansehen, während die Geschwindigkeit der anderen in Größe und Richtung mit der relativen Geschwindigkeit identisch ist. Legen wir durch die feste Molekel und die Richtung der beweglichen eine Ebene, so fällt die Bahn der beweglichen Molekel in die Ebene hinein, da wir zwischen den Molekeln lediglich Zentralkräfte annehmen.

---

[1]) Phil. Mag. 36 (5), 507 (1893).

Unter dem Einfluß der Anziehungskraft wird die Molekel eine Bahn beschreiben, wie sie etwa durch Fig. 7 dargestellt wird.

Fig. 7.



Die Anziehungskraft sei ihrer Größe nach durch $F(\varrho)$ gegeben, wobei ϱ die Entfernung der beiden Molekeln bedeutet. Geben wir der beweglichen Molekel der Einfachheit halber die Masse 1, so werden die Gleichungen für ihre Bewegung

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 x}{d t^2} &= -F(\varrho)\frac{x}{\varrho} \\ \frac{d^2 y}{d t^2} &= -F(\varrho)\frac{y}{\varrho} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

Multiplizieren wir beide Gleichungen mit y bzw. x und subtrahieren sie, so erhalten wir

$$y\frac{d^2 x}{d t^2} - x\frac{d^2 y}{d t^2} = 0$$

oder

$$\frac{d}{d t}\left(y\frac{d x}{d t} - x\frac{d y}{d t}\right) = 0.$$

Nun ist aber $y\,dx - x\,dy$ nichts anderes als die doppelte Dreiecksfläche, welche der Radiusvektor ϱ in der Zeit dt beschreibt.

Dieselbe können wir auch darstellen durch $\varrho^2 d\varphi$. Es ist somit auch

$$\frac{d}{dt}\left(\varrho^2 \frac{d\varphi}{dt}\right) = 0$$

oder

$$\varrho^2 \frac{d\varphi}{dt} = h,$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{h}{\varrho^2},$$

wobei wir unter h eine willkürliche Konstante verstehen, die wir nach Analogie der Planetenbewegung auch die doppelte Flächengeschwindigkeit der Molekeln nennen können.

Multiplizieren wir die Gleichungen (32) mit $\frac{dx}{dt}$ bezüglich $\frac{dy}{dt}$ und addieren sie, so ergibt dies

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = -F(\varrho)\left(\frac{x}{\varrho}\frac{dx}{dt} + \frac{y}{\varrho}\frac{dy}{dt}\right)$$

oder

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2\right] = -\frac{F(\varrho)}{\varrho}\frac{1}{2}\frac{d}{dt}(x^2+y^2).$$

Nun ist aber

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = c^2,$$

wobei c die Geschwindigkeit unserer Molekel ist, ferner

$$x^2 + y^2 = \varrho^2,$$

so daß wir erhalten

$$\frac{d(c^2)}{dt} = -\frac{F(\varrho)}{\varrho}\frac{d(\varrho^2)}{dt} = -2F(\varrho)\frac{d\varrho}{dt}.$$

Bezeichnen wir nun den Winkel, welchen der Radiusvektor ϱ mit der negativen x-Richtung OC einschließt, mit φ und zerlegen wir die Geschwindigkeit c in die zwei Komponenten in der Richtung des Radiusvektors und senkrecht darauf, so wird

$$c^2 = \left(\frac{d\varrho}{dt}\right)^2 + \varrho^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d\varrho}{dt}\right)^2 + \frac{h^2}{\varrho^2}.$$

Danach wird

$$\frac{d(c^2)}{dt} = 2\frac{d\varrho}{dt}\frac{d^2\varrho}{dt^2} - \frac{2h^2}{\varrho^3}\frac{d\varrho}{dt} = -2F(\varrho)\frac{d\varrho}{dt}.$$

Daraus folgt schließlich

$$\frac{d^2\varrho}{dt^2} - \frac{h^2}{\varrho^3} = -F(\varrho).$$

Die Größe von h ergibt sich aus folgender Überlegung. „Wir bestimmen ihren Wert durch Betrachtung einer Stelle der Bahn, welche so weit von der festen Molekel entfernt liegt, daß die anziehende Kraft $F(\varrho)$ noch als verschwindend klein anzusehen ist. Dann ist die Geschwindigkeit konstant und zwar gleich der relativen Geschwindigkeit r, mit welcher sich die Molekeln auf geradliniger Bahn einander zu nähern begannen; die Fläche h wird dann gleich dem Produkte

$$h = rb,$$

wenn b die Länge des senkrechten Abstandes ist, in welchem der Ort des festen Teilchens von der geradlinigen Bahn r liegt.“ Danach wird unsere letzte Gleichung

$$\frac{d^2\varrho}{dt^2} = \frac{b^2r^2}{\varrho^3} - F(\varrho).$$

Durch Integration erhalten wir

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dt}\right)^2 = C - \frac{1}{2}\frac{b^2r^2}{\varrho^2} - \int F(\varrho)\,d\varrho.$$

Nehmen wir das Integral zwischen den Grenzen ϱ und ∞, so ist zu überlegen, daß für $\varrho = \infty$ $\frac{d\varrho}{dt}$ gleich der relativen Geschwindigkeit r wird, und wir können, indem wir die ganze Gleichung mit 2 multiplizieren, sie verwandeln in

$$r^2 - \left(\frac{d\varrho}{dt}\right)^2 = \frac{b^2r^2}{\varrho^2} - 2\int_{\varrho}^{\infty} F(\varrho)\,d\varrho.$$

Für den kleinsten Abstand b_0 der Bahn vom Punkt O erhalten wir keine Geschwindigkeit in der Richtung des Radiusvektors, da

in diesem Punkte der Radiusvektor zur Bahn senkrecht steht. Es wird daher

$$\frac{d\varrho}{dt} = 0$$

und aus der letzten Gleichung ergibt sich

$$O = r^2 - \frac{b^2 r^2}{\varrho_0^2} + 2\int_{\varrho_0}^{\infty} F(\varrho)\, d\varrho$$

und es wird

$$b^2 = \varrho_0^2 \left[1 + \frac{2}{r^2}\int_{\varrho_0}^{\infty} F(\varrho)\, d\varrho\right].$$

Wird nun $\varrho_0 < \sigma$, unter σ den Durchmesser einer Molekel verstanden, so wird ein Zusammenstoß stattfinden. Es bestimmt sich demnach b_0, das ist der Grenzwert des b, bei welchem gerade ein Zusammenstoß noch stattfindet, aus der Gleichung

$$b_0^2 = \sigma^2 \left\{1 + \frac{2}{r^2}\int_{\sigma}^{\infty} F(\varrho)\, d\varrho\right\}.$$

Für jedes kleinere b wird demnach ein Zusammenstoß stattfinden. Der Effekt ist somit derselbe, als wenn keine Anziehungskräfte vorhanden wären, die Molekeln jedoch den Durchmesser b_0 besäßen. Wir finden somit die mittlere Weglänge einer Molekel, indem wir in die Formel

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2}$$

für σ^2 b_0^2 einführen. Es wird somit die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 \left\{1 + \frac{2}{r^2}\int_{\sigma}^{\infty} F(\varrho)\, d\varrho\right\}}.$$

Das Quadrat der relativen Geschwindigkeit ist proportional der absoluten Temperatur, so daß wir

$$\frac{2}{r^2}\int_{\sigma}^{\infty} F(\varrho)\, d\varrho = \frac{C}{T}$$

setzen können, wobei wir unter C eine Konstante zu verstehen haben. Danach wird die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}.$$

Für den Koeffizienten der inneren Reibung haben wir in der Einleitung (Abschnitt 8) die Formel gefunden

$$\eta = k \varrho \bar{c} l.$$

Setzen wir demnach den neuen Wert der mittleren Weglänge hier ein, so ergibt dies

$$\eta = \frac{k \varrho \bar{c}}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}.$$

Für die Temperatur 0° C erhalten wir

$$\eta_0 = \frac{k \varrho \bar{c}_0}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T_0}\right)}.$$

Daraus ergibt sich

$$\eta = \eta_0 \frac{\bar{c}}{\bar{c}_0} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T_0}}{1 + \frac{C}{T}} = \eta_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T_0}}{1 + \frac{C}{T}}.$$

Damit ist also die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur gegeben. Tatsächlich zeigt die gewonnene Formel eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Wir wollen zum Beweise dafür die nach Holmans Beobachtungen für die Reibung der Kohlensäure gefundenen Werte anführen. Für den Wert der Konstanten $C = 277$ ergeben sich die in umstehender Tabelle verzeichneten Resultate.

Auch für die Beobachtungen anderer Physiker findet W. Sutherland seine Formel bestätigt.

Von denselben physikalischen Anschauungen ausgehend, aber in anderer mathematischer Darstellung berechnet M. Reinganum[1]) die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur, was

[1]) Phys. Zeitschr. 2, 242 (1900—1901).

t	$\frac{\eta}{\eta_0}$ beobachtet	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet
18°	1,068	1,066
41	1,146	1,148
59	1,213	1,211
79,5	1,285	1,280
100,2	1,351	1,351
119,4	1,415	1,414
142	1,484	1,490
158	1,537	1,541
181	1,619	1,614
224	1,747	1,746

wir kurz folgendermaßen wiedergeben wollen. In Kapitel IV. stellten wir die Formel auf, nach welcher die Zahl der Zusammenstöße der Molekeln geändert werden muß, wenn wir Anziehungskräfte zwischen denselben wirkend annehmen. „$e^{\frac{C}{T}}$ ist das Verhältnis, in welchem die Zahl der Stöße durch die Anziehungskräfte vergrößert ist. In demselben Verhältnis ist also die mittlere Weglänge verkleinert."

Für letztere Größe gilt nun bekanntlich ohne Kräfte

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2},$$

worin N die Zahl der Moleküle bedeutet. Durch die Kräfte erhält man daher

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 e^{\frac{C}{T}}}.$$

Ist ϱ die Dichte, so gilt für die innere Reibung

$$\eta = 0{,}3503 \,.\, \varrho \,.\, \bar{c} \,.\, l$$

und wir erhalten durch Einsetzung unseres Wertes für l

$$\eta = \frac{0{,}3503 \,.\, \varrho \,.\, \bar{c}}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 e^{\frac{C}{T}}}.$$

Die Gleichung ohne Kräfte unterscheidet sich hiervon also durch das Fehlen des Gliedes $e^{\frac{C}{T}}$ im Nenner. Auch diese Formel schließt

sich nach M. Reinganums Untersuchungen sehr gut den Beobachtungen an, ja sie ist der Sutherlandschen Formel sogar überlegen, indem sie zum Beispiel für große Temperaturkoeffizienten wie bei den Estern und Quecksilberdampf sich noch verwenden läßt, während die Sutherlandsche Formel dafür versagt.

Wäre die Ableitung der Formeln von Sutherland und M. Reinganum streng richtig, so müßten sie ein und dasselbe Resultat ergeben. Da sie aber untereinander abweichen, so kann nur eine richtig sein oder es sind beide ungenau und letzteres ist tatsächlich so.

Bei der Theorie der inneren Reibung setzen wir voraus, daß die Zusammenstöße den Effekt haben, daß die Energie der einzelnen Molekeln sich dabei ändert, indem ja die Geschwindigkeitskomponenten in der Richtung der Zentrilinie beim Stoß sich einfach vertauschen. Für jene Theorie, welche die Molekeln nur als vollkommen elastische Kugeln ohne Anziehungskräfte annimmt, ist der Stoß demnach der einzige Vorgang, bei welchem eine Übertragung von Energie von einer Molekel auf die andere stattfindet. Wir waren demnach auch berechtigt, uns lediglich auf den Energieaustausch bei den Zusammenstößen zu beschränken.

Nehmen wir nun Anziehungskräfte an, welche zwischen den Molekeln wirken, so lenken sich die Molekeln einander bei jeder Begegnung mehr oder weniger aus ihrer Bahn ab und ändern dabei auch ihre absoluten Geschwindigkeiten. Also auch ohne daß ein Zusammenstoß stattfindet, kann ein Austausch der Energien erfolgen.

Dieser Energieaustausch wird nun sowohl von Sutherland als auch von M. Reinganum nur dann in Betracht gezogen, wenn gleichzeitig damit ein Zusammenstoß der Molekeln verbunden ist. Jedoch jener Anteil, der dadurch hervorgebracht wird, daß die Molekeln ohne Zusammenzustoßen einander von ihrer Bahn ablenken, wird in beiden Theorien vernachlässigt. Eine strenge Theorie müßte natürlich diesen Umstand in Betracht ziehen, doch dürften sich dabei der Rechnung unüberwindliche Schwierigkeiten bieten. Nur für einen Fall ist es bisher gelungen, eine exakte Theorie der inneren Reibung zu geben, und zwar wurde derselbe zuerst von Cl. Maxwell behandelt. Es ist Maxwell gelungen, die Formeln für sämtliche Vorgänge in einem Gas aufzustellen, unter der Annahme, die Molekeln seien Kraftzentren, welche Ab-

stoßungskräfte aufeinander ausüben. Die gewonnenen Formeln sind aber nur für eine ganz bestimmte Annahme integrabel, nämlich für den Fall, daß die Kräfte verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung wirken. Daraus läßt sich schon erkennen, daß die viel komplizierteren Gebilde, welche wir der Rechnung unterzogen haben, nämlich vollkommen starre Kugeln mit Anziehungskräften, kaum einer strengeren Rechnung werden zugänglich sein.

Daß trotz der Vernachlässigungen, welche Sutherland und Reinganum machen, ihre Formeln in vielen Fällen brauchbar sind, dürfte aus dem Umstande hervorgehen, daß jener Teil des Energieaustausches, welcher vernachlässigt worden ist, auf die innere Reibung einen Einfluß ausübt, welcher in ähnlicher Weise wie der in Rechnung gezogene Energieaustausch mit der Temperatur wächst und abnimmt, so daß wir sagen können, daß zwar die aus der Rechnung gewonnenen Formeln nicht der Wirklichkeit entsprechen, aber innerhalb gewisser Grenzen dem wahren Vorgange proportional gesetzt werden können.

Da es sich nun bei der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung nicht um die Absolutwerte, sondern um die Relativwerte der inneren Reibung handelt, so ist es natürlich nur notwendig, daß die Formeln für den Reibungskoeffizienten Werte ergeben, welche dem wirklichen Reibungskoeffizienten proportional sind.

VI. Der Temperatursprung bei der Wärmeleitung.

Bestimmt man die innere Reibung von Gasen, sei es, daß wir Platten in einem Gas schwingen oder daß wir die Gase durch Röhren strömen lassen, immer entsteht die Frage: Wie verhält sich das Gas in unmittelbarer Nähe der festen Wände?

Bei Strömungsversuchen durch Röhren zeigt es sich, daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß das Gas unmittelbar an der Wand dieselbe Geschwindigkeit besitzt wie die Wand selbst, so daß es also in einem ruhenden Rohr ebenfalls ruht oder für eine bewegliche Scheibe die Geschwindigkeit derselben besitzt. Diese Annahmen sind jedoch nur gerechtfertigt, so lange das Gas über

eine gewisse Verdünnung nicht hinaus gebracht wird. Für Gase bei größerer Verdünnung haben Kundt und Warburg[1]) gezeigt, daß eine meßbare Gleitung stattfindet, d. h., daß die Geschwindigkeit des Gases unmittelbar an der Gefäßwand eine andere ist als jene der Wand selbst. Es hat sich gezeigt, daß diese Gleitung mit zunehmender Verdünnung des Gases der Größenordnung der mittleren Weglänge der Molekeln entspricht. Daraus ist auch ersichtlich, daß für Gase bei höherem Druck, für welche ja die mittlere Weglänge eine sehr kleine Größe ist, eine Gleitung nicht wahrgenommen werden kann.

In der Einleitung (Abschnitt 9) haben wir gesehen, daß viele Beziehungen zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung bestehen. Es machten daher schon Kundt und Warburg darauf aufmerksam, als sie eine kinetische Theorie der Gleitung gaben, daß auch für die Wärmeleitung bei sehr verdünnten Gasen etwas Ähnliches existieren muß, d. h., während bei Vorhandensein der Gleitung eine Unstetigkeit in der Geschwindigkeit nachweisbar ist an der Grenze zwischen festem Körper und Gas, so würde für die Wärmeleitung dies die Bedeutung haben, daß an dieser Grenzfläche eine Unstetigkeit in der Temperatur vorhanden sein muß, daß also für den Fall, als Wärme vom Gas an den festen Körper oder umgekehrt abgegeben wird, an der Oberfläche des festen Körpers eine tiefere bzw. höhere Temperatur herrschen müßte als in der unmittelbar daran stoßenden Grenzschicht des Gases.

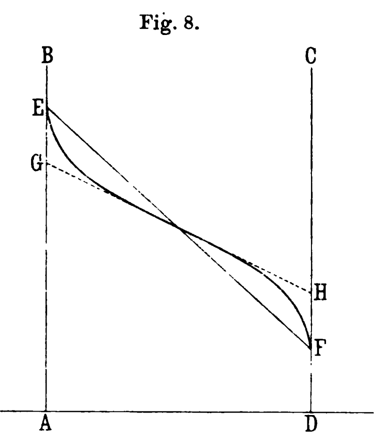
Es ist das bemerkenswerte Verdienst M. v. Smoluchowskis, einen derartigen Temperatursprung, wie man gewöhnlich diese Temperaturunstetigkeit nennt, mit voller Sicherheit nachgewiesen zu haben. Es hat sich bei seinen Versuchsanordnungen gezeigt, daß Temperatursprünge bis zu 7° C aufgetreten sind.

Den Nachweis liefert man in der Art, daß man ein Gefäß in einem zweiten abkühlen läßt, wobei der Zwischenraum zwischen den beiden Gefäßen von dem verdünnten Gas erfüllt ist. Macht man nun den Zwischenraum verschieden weit, füllt ihn aber immer mit Gas von derselben Verdünnung, so stimmen die Abkühlungszeiten für das innere Gefäß, welche aus einer bestimmten Wärmeleitungsfähigkeit des Gases hervorgehen, nur dann, wenn

[1]) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 155, 337 (1875).

die Verdünnung des Gases nicht zu weit getrieben wird. Gehen wir jedoch über einen gewissen Grad der Verdünnung hinaus, so würde man unter Annahme eines stetigen Temperaturübergangs von den Gefäßwänden auf das Gas je nach den Dimensionen der Gefäße verschiedene Wärmeleitungsfähigkeiten des Gases erhalten, wofür natürlich kein physikalischer Grund vorhanden wäre. Nimmt man jedoch bei größeren Verdünnungen an, daß ein Temperatursprung sich einstellt an den Begrenzungen des Gefäßes, so ergeben die verschiedenen Resultate der verschieden dimensionierten Gefäße nicht nur den Wert der Wärmeleitungsfähigkeit des Gases selbst, sondern auch die Größe des vorhandenen Temperatursprunges.

Fig. 8.



Um dies zu begreifen, wollen wir folgende Überlegung machen. Die Geraden AB und CD der Fig. 8 seien zwei feste Wände, welche die Temperaturen T_0 bzw. T_1 besitzen. Dazwischen sei ein Gas. Sobald sich ein stationärer Zustand der Wärmeströmung hergestellt hat, würde nun nach den gewöhnlichen Anschauungen das Temperaturgefälle in dem Gase längs der Geraden EF erfolgen. Für den Fall aber, daß sich ein Temperatursprung einstellt, wird der Temperaturabfall nicht mehr längs der Geraden EF, sondern längs der Kurve EF stattfinden, welche im Innern des Gases ein Temperaturgefälle erzeugt, das kleiner ist als das der Geraden EF, indem es jetzt durch die konstruierte Gerade GH dargestellt wird, so daß das Gas ein Verhalten aufweist, als hätte es unter sonst gewöhnlichen Bedingungen an den Wänden die Temperaturen T_0' bzw. T_1'. Da nun die übergeführte Wärmemenge dem Temperaturgefälle im Gas proportional ist, so geht daraus hervor, daß für den Fall, als ein immer größer werdender Temperatursprung mit wachsender Verdünnung des Gases auftritt, die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases immer kleiner werden muß. Wir stehen dann also in

scheinbarem Widerspruch mit der Theorie (siehe Einleitung, Abschnitt 9), welche besagt, daß die Wärmeleitungsfähigkeit unabhängig von der Gasdichte sei. Aber wie erwähnt, ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer; denn wir erhalten nur deshalb eine kleinere Wärmeleitungsfähigkeit, weil infolge des Temperatursprunges an den Wänden des Gefäßes für sehr verdünnte Gase das Temperaturgefälle im Innern des Gases kleiner ist als jenes, welches wir aus der Temperatur der Gefäßwände folgern. Daß wir es aber nicht mit einer wirklichen Änderung der Wärmeleitungsfähigkeit des Gases mit wachsender Verdünnung zu tun haben, sondern nur mit einem Temperatursprung an den Gefäßwänden, das geht daraus hervor, daß die Abnahme der scheinbaren Wärmeleitungsfähigkeiten mit der Dichte des Gases eine andere wird, sobald wir den Abstand der beiden Ebenen AB und CD verändern.

Es hat M. von Smoluchowski[1]) nicht nur den experimentellen Nachweis des Temperatursprunges, sondern auch dessen Begründung nach der kinetischen Gastheorie geliefert. Er ging dabei von der die Rechnung vereinfachenden Annahme aus, daß sämtliche Molekeln dieselbe Geschwindigkeit besitzen, gelangte aber trotzdem zu derart weitläufigen und verwickelten Rechnungen, daß wir es uns an diesem Orte versagen müssen, einen Auszug derselben wiederzugeben. Doch läßt sich auch ohne Rechnung das notwendige Vorhandensein eines Temperatursprunges begreiflich machen. „Der Grundgedanke ist folgender: Die Wärmeleitung der Gase beruht nach Maxwell, Clausius usw. darauf, daß die Moleküle die lebendige Kraft, welche sie an einer Stelle des Gases besitzen infolge ihrer Bewegung, an andere Stellen übertragen und dort beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen, welche vorher eine verschiedene Bewegungsenergie hatten, an dieselben abgeben, so daß ein fortwährender Ausgleich der lebenden Kraft (der Temperatur) unter den Molekülen stattfindet.

In der Nähe eines festen Körpers wird nun dieser Wärmeausgleich zwischen dem Körper und den Gasmolekülen in doppelter Weise behindert:

1. Dadurch, daß die Beweglichkeit der letzteren durch die Nähe der Wand beeinträchtigt ist, indem sie daselbst kürzere

---

[1]) Wiener Ber. 107, Abt. II, S. 304 ff. (1898).

Wege zurücklegen werden, da ihnen das Eindringen in den festen Körper verwehrt ist.

2. Dadurch, daß sie beim Zusammenstoß mit den Teilchen des festen Körpers, insbesondere falls dieselben eine erheblich verschiedene Masse haben, im allgemeinen doch nicht vollständig die Temperatur desselben annehmen werden."

Es sind also zwei Ursachen, welche den Temperatursprung erzeugen; die erste beruht darauf, daß die mittlere Weglänge der Molekeln unmittelbar an der Wand eine kleinere wird als im Innern des Gases. Dann ist klar, daß die Molekeln, welche in der Nähe der Wand einen Zusammenstoß erfahren und danach gegen die Wand fliegen, eventuell im Mittel bis zum nächsten Zusammenstoß einen weiteren Weg zurücklegen würden, wenn sich das Gas in der Richtung gegen die Wand weiterhin fortsetzen würde, als wenn die Gasmolekeln nach einer verhältnismäßig kurzen Strecke in das Gebiet der dichtgedrängten Molekeln des festen Körpers kommen. Nun ersehen wir aber aus der Formel für die Wärmeleitfähigkeit (Einleitung, Abschnitt 9), daß diese der mittleren Weglänge proportional ist. Einer Verkleinerung der mittleren Weglänge entspricht also konsequenter Weise eine Verminderung der Wärmeleitfähigkeit, was für die stationäre Wärmeströmung mit einer entsprechenden Erhöhung des Temperaturgefälles verbunden ist. Es muß sich somit an der Grenzwand des festen Körpers aus dem angeführten Grunde ein größeres Temperaturgefälle herstellen als im Innern des Gases.

Was nun jenen Punkt anbelangt, daß die Gasmolekeln die Temperatur der Gefäßwand beim Stoß auf dieselbe nicht vollkommen annehmen, so hat das nach M. v. Smoluchowski darin seinen Grund, daß die Molekeln des festen Körpers eine andere Masse besitzen als jene des Gases.

Es hat nämlich Cl. Maxwell den Beweis bereits geliefert, daß Gasmolekeln verschiedener Masse, wie sie in einem Gemenge verschiedener Gase etwa vorkommen, ihre kinetische Energie derart austauschen, daß sie für alle Molekeln im Mittel gleich groß wird. Es ergibt diese Rechnung aber auch den Beweis, daß nach einem einzigen Zusammenstoß der Austausch der kinetischen Energie nur dann so erfolgt, daß im Mittel jede Molekel nach dem Stoß dieselbe Energie besitzt, wenn beide aufeinander stoßenden Molekeln dieselbe Masse haben; stoßen jedoch Molekeln ver-

schiedener Masse zusammen, so ändern sich durch einen einzigen Zusammenstoß die Energien nicht derart, daß sie im Mittel nach dem Stoß gleich sind, sondern so, daß sie sich zwar austauschen, daß aber die Abnahme bzw. Zunahme der Energie im Durchschnitt kleiner ist als das völlige Gleichwerden der Energien beider Molekeln erfordern würde.

Nach dieser Annahme muß ebenfalls an der Grenze zwischen einem Körper und einem Gas ein Temperatursprung entstehen, der sich um so größer gestalten wird, je größer das Verhältnis der Masse der Molekeln der Gefäßwand zu jener des Gases ist. In der Tat haben v. Smoluchowskis Messungen ergeben, daß der Temperatursprung, welcher durch diese Ursache bedingt ist, bei Wasserstoff weitaus größer ist als bei anderen Gasen, was in Übereinstimmung mit der weitaus geringeren Masse der Wasserstoffmolekeln gegenüber jener anderer Gase steht.

Aus den aufgestellten theoretischen Annahmen würde ferner hervorgehen, daß der Temperatursprung nicht nur abhängig sein wird von der Dichte des Gases, sondern auch von der Natur der Gefäßwand, und es wäre sicherlich ein großer Triumph der theoretischen Forschung, könnte man diese Folgerung experimentell bestätigen. Leider liegen bis jetzt noch keine dahingehenden Versuche vor, welche ein Urteil gestatten würden, inwieweit sich v. Smoluchowskis Folgerungen in dieser Beziehung bewahrheiten.

VII. Die ideale Flüssigkeit.

Schon in der Einleitung (Abschnitt 12) haben wir erwähnt, daß van der Waals die von ihm gefundene Zustandsgleichung der Gase auf große Druck- und Temperaturintervalle angewendet hat, und daß er sogar die Erscheinungen beim Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Zustand durch die verhältnismäßig einfache Gleichung darstellte. Doch bemerkten wir schon damals, daß die theoretische Begründung dieser Gleichung nur auf schwach komprimierte Gase Anwendung finden kann, und daß es lediglich als ein glücklicher Zufall erscheinen muß, daß sich van der Waals' Zustandsgleichung auf einen weitaus größeren

Bereich anwenden läßt. Allerdings zeigt es sich, daß für die genaue Darstellung der Druck-, Volum- und Temperaturverhältnisse einer Flüssigkeit bzw. ihres zugehörigen gesättigten Dampfes die van der Waalssche Zustandsgleichung versagt. Es wurden deshalb auch bald Veränderungen und Ergänzungen derselben vorgenommen, welche zum Teil aus empirischen Anpassungen an die Beobachtungen, zum Teil aus theoretischen Überlegungen hervorgegangen sind.

Aufklärung der wirklichen Vorgänge bietet natürlich nur die exakte Theorie. Es wurden deshalb von verschiedener Seite, wie wir bereits im Kap. IV erwähnten, Versuche gemacht, sowohl den Einfluß des Volumens der Molekeln als auch der Anziehungskräfte derselben auf die Zustandsgleichung in Rechnung zu ziehen, doch scheiterten alle diese Versuche daran, daß bei zunehmender Dichte des Gases sich unüberwindliche Schwierigkeiten für die mathematische Darstellung bieten. Es erscheint daher auf diesem Wege vorläufig ausgeschlossen, von der Theorie der Gase einen Übergang auf die Theorie der Flüssigkeiten zu finden, und es hat dieser Umstand G. Jäger [1]) bewogen, die Theorie der Flüssigkeiten von einer ganz anderen Seite in Angriff zu nehmen.

„Wie es von großem Vorteil für den Ausbau der kinetischen Gastheorie war, daß man zuerst die Eigenschaften der idealen Gase darzustellen suchte und später auf die wirklichen Gase überging, so scheint der einzig richtige Weg zum Ausbau einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten darin zu liegen, daß man erst versucht, eine ideale Flüssigkeit zu konstruieren und deren Eigenschaften zu präzisieren und erst dann zu den wirklichen Flüssigkeiten überzugehen."

„Die Molekeln einer idealen Flüssigkeit stellen wir uns als Kugeln vor — man tat dies ursprünglich zur Vereinfachung der Rechnung ja auch mit den Gasmolekeln. Diese Kugeln sollen für eine bestimmte Flüssigkeit in Größe und Masse alle einander gleich, vollkommen elastisch und unendlich wenig kompressibel sein. Sie üben Anziehungskräfte aufeinander aus, deren Wirkungssphäre so groß ist, daß sehr viele Molekeln innerhalb einer Wirkungssphäre Platz finden. Ferner sollen sie so nahe aneinander liegen, daß die Kräfte, welche eine Molekel von ihren

---

[1]) Drudes Annalen 11, 1077 ff. (1903).

Nachbarmolekeln erfährt, nach allen Richtungen dieselben sind, d. h. sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben. Im Inneren der Flüssigkeit verhält sich also jede Molekel so, als würde sie von den Nachbarmolekeln gar keine Kraft erfahren. Abgesehen vom Größenunterschiede der mittleren Weglänge werden sich unsere Molekeln genau so bewegen wie die Molekeln eines idealen Gases. Der Kompressions- sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit sei so klein, daß wir das Volumen der Flüssigkeit bezüglich des äußeren Druckes und der Temperatur als konstant annehmen können. Die Anziehungskräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, seien nur von deren gegenseitiger Entfernung abhängig."

Durch die Anziehungskräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, erleiden sie an der Oberfläche der Flüssigkeit einen Zug gegen das Innere derselben, ebenso wie wir es bei einem nicht idealen Gas in der Einleitung (Abschnitt 12) auseinandersetzten. Es haben diese Anziehungskräfte demnach dieselbe Wirkung, als würde der äußere Druck auf die Flüssigkeit erhöht. In der Tat erhielten wir für ein nicht ideales Gas das Resultat, daß wir den äußeren Druck p in der Zustandsgleichung um die Größe $\frac{a}{v^2}$ zu vermehren hatten. Es hat demnach die Größe $\frac{a}{v^2}$ ebenfalls die Dimension eines Druckes, man nennt sie zum Unterschied vom äußeren Druck den inneren Druck des Gases. In gleicher Weise werden wir auch vom inneren Druck einer Flüssigkeit sprechen können.

Da wir für unsere ideale Flüssigkeit die Annahme machten, daß der Kompressions- sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient so klein sei, daß durch Temperatur- und Druckänderungen das Volumen der Flüssigkeit nicht geändert wird, so wird der innere Druck lediglich eine Funktion des Volumens, d. h. vom äußeren Druck und der Temperatur unabhängig sein. „Dasselbe ist mit der Kapillaritätskonstante und der Verdampfungswärme der Fall.

Der zu unserer idealen Flüssigkeit zugehörige gesättigte Dampf verhält sich wie ein ideales Gas und seine Dichte sei sehr klein gegenüber der Dichte der Flüssigkeit.

Die so definierte Flüssigkeit, der ja auch wirkliche Flüssigkeiten, wie z. B. Quecksilber, sehr nahe kommen, erleichtert die Anwendung der Sätze der Thermodynamik als auch der kinetischen Theorie der Materie sehr bedeutend. Wir wollen das Gesagte dadurch erläutern, daß wir auf beiden Wegen die Abhängigkeit des Druckes des gesättigten Dampfes von der Temperatur ableiten." Nach Clapeyron und Clausius steht die Verdampfungswärme r einer Flüssigkeit mit der absoluten Temperatur T, dem Druck des gesättigten Dampfes p, dem spezifischen Volumen des Dampfes v und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' in der Beziehung

$$r J = T \frac{\partial p}{\partial T} (v - v') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

wobei wir unter J das mechanische Wärmeäquivalent zu verstehen haben. Es ist dies eine bekannte Gleichung, welche in einfacher Weise aus den zwei Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie gefolgert werden kann. Wir wollen ferner das Boyle-Charlessche Gesetz

$$p v = R T$$

in der Weise benutzen, daß R sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit bezieht, v' soll so klein sein, daß es gegen v vernachlässigt werden kann, so daß wir für unsere ideale Flüssigkeit, da wir annehmen, es gelte für ihren gesättigten Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz,

$$v - v' = \frac{R T}{p}$$

setzen können. Danach wird Gleichung (33)

$$r J = \frac{R T^2}{p} \cdot \frac{d p}{d T}$$

oder

$$\frac{d p}{p} = \frac{r J}{R} \cdot \frac{d T}{T^2} .$$

Für die ideale Flüssigkeit sind in dieser Gleichung bloß p und T als Variabele aufzufassen. Durch Integration erhalten wir somit

$$l p = - \frac{r J}{R} \cdot \frac{1}{T} + l C,$$

wobei C eine willkürliche Konstante bedeutet. Die letzte Gleichung läßt sich, indem wir für die Logarithmen die Numeri einführen, auch schreiben

$$p = C \cdot e^{-\frac{rJ}{RT}} \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

Das Produkt rJ ist die Verdampfungswärme der Flüssigkeit in Arbeitsmaß ausgedrückt. Wir fassen auch tatsächlich die Verdampfungswärme als eine Arbeit auf, welche in die Flüssigkeit bzw. den Dampf bei der Verdampfung der Masseneinheit der Flüssigkeit hineingesteckt werden muß, indem wir dabei von folgender Vorstellung ausgehen. Wir wissen, daß an der Oberfläche der Flüssigkeit die Molekeln einen Zug gegen das Innere erfahren. Dieser Zug erstreckt sich bis zu einer gewissen Tiefe der Flüssigkeit, nämlich soweit, als die Flüssigkeitsmolekeln aufeinander noch merkbare Anziehungskräfte ausüben. Bringen wir demnach eine Molekel aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche, so müssen wir dabei zur Überwindung der Kapillarkräfte eine bestimmte Arbeit leisten. Eine weitere Arbeit ist notwendig, um die Molekel von der Oberfläche zu entfernen, da ja die Anziehungskräfte der Molekeln auch über die Oberfläche der Flüssigkeit hinaus in den Dampf bis zu einer gewissen Tiefe hineinreichen. Erst wenn wir über diese bestimmte Entfernung von der Oberfläche aus hinausgehen, wird die Anziehung der Flüssigkeitsmolekeln auf die Dampfmolekeln unmerkbar klein. Die Gesamtarbeit, welche nun geleistet werden muß, um eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinneren in das Dampfinnere zu bringen, sei a. Wir können demnach a auch als die in Arbeitsmaß ausgedrückte Verdampfungswärme einer Molekel ansehen. Ist n die Zahl der Molekeln in der Masseneinheit der Flüssigkeit, so ist deren Verdampfungswärme

$$rJ = na.$$

Da wir für den Dampf einer idealen Flüssigkeit die Gültigkeit des Boyle-Charlesschen Gesetzes voraussetzten, so besteht die Beziehung (s. Einleitung, Abschnitt 1)

$$\frac{nm\overline{c^2}}{3} = RT.$$

Danach ergibt sich

$$\frac{rJ}{RT} = \frac{3na}{nm\overline{c^2}} = \frac{3a}{m\overline{c^2}}$$

und für die Dampfspannung aus Gleichung (34)

$$p = C.e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

„p können wir nun dank unserer Definition einer idealen Flüssigkeit auch aus der kinetischen Theorie herleiten. Es besteht thermisches Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln aus dem Dampf in die Flüssigkeit übergehen, wie umgekehrt aus der Flüssigkeit in den Dampf. Ist u die Geschwindigkeitskomponente der Molekeln senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so ist $\frac{N\bar{u}}{2}$ die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in die Flüssigkeit übertreten, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des Dampfes ist, von denen wegen der gleichmäßigen Verteilung der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen des Raumes die eine Hälfte gegen die Flüssigkeitsoberfläche, die andere davon wegfliegt. Unter $\bar{u}$ verstehen wir somit den Mittelwert der gegen die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Komponenten u.

Die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit der Oberfläche unserer Flüssigkeit in den Dampf übergehen und eine Geschwindigkeitskomponente normal gegen die Oberfläche zwischen u und $u + du$ besitzen, sei $\varphi(u)du$. Nicht alle Flüssigkeitsmolekeln, welche die Oberfläche treffen, können in den Dampf übertreten, sondern nur jene, deren kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche größer ist als die zum Eintritt nötige Arbeitsleistung a.“ „Für die Möglichkeit der Verdampfung muß also

$$\frac{mu^2}{2} > a$$

oder

$$u > \sqrt{\frac{2a}{m}}$$

sein. Die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit übertretenden Molekeln ist somit

$$\int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \varphi(u)\,du = \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\,f(u)\,du,$$

indem wir $\varphi(u) = u\,f(u)$ einführen.“ Es gilt nun für das thermische Gleichgewicht oder, was dasselbe ist, für den stationären Bewegungszustand der Molekeln die Gleichung

$$\frac{N\bar{u}}{2} = \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\,f(u)\,du \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (35)$$

Nur unter dieser Bedingung treten nämlich in derselben Zeit ebensoviele Molekeln aus dem Dampf in die Flüssigkeit über, wie umgekehrt aus der Flüssigkeit in den Dampf, so daß im Mittel trotz des beständigen Austausches der Molekeln alle übrigen Verhältnisse dieselben bleiben.

Ersetzen wir N aus der Gleichung des Drucks

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3}$$

durch $\frac{3p}{m\overline{c^2}}$, so erhalten wir aus Gleichung (35)

$$p = \frac{2m\overline{c^2}}{3\bar{u}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\,f(u)\,du.$$

Nun fanden wir aber eingangs mit Benutzung der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für den Druck p die Formel

$$p = C \,.\, e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

Aus der Gleichsetzung der beiden gefundenen Ausdrücke für den Druck p ergibt sich somit

$$\frac{2m\overline{c^2}}{3\bar{u}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\,f(u)\,du = C \,.\, e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

Diese Gleichung ist der Form nach uns nicht unbekannt. Wir fanden nämlich im Kapitel II

$$\int\limits_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u f(u)\, du = \frac{\bar{u}}{2} e^{-\frac{8a}{m\overline{c^2}}}.$$

Schlagen wir nun weiter genau denselben Weg ein wie dort, so gelangen wir schließlich zur Beziehung

$$-x f(x)\, dx = -\frac{9\bar{u}Cx}{2m(\overline{c^2})^2} \cdot e^{-\frac{3x^2}{2\overline{c^2}}} dx \quad . \; . \; . \quad (36)$$

Wir nannten nun früher die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit der Flüssigkeitsoberfläche in den Dampf übertreten und in der Flüssigkeit eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen $\varphi(u)\, du$. Weiter setzten wir

$$\varphi(u) = u f(u).$$

In der Gleichung (36) können wir also auch

$$x f(x) = \varphi(x)$$

setzen und erhalten somit für die Zahl der in der Zeiteinheit per Oberflächeneinheit übertretenden Flüssigkeitsmolekeln

$$\varphi(u)\, du = \frac{9\bar{u}Cu}{2m(\overline{c^2})^2} \cdot e^{-\frac{3u^2}{2\overline{c^2}}} du \quad . \; . \; . \; . \quad (37)$$

Wir setzten für unsere ideale Flüssigkeit voraus, daß die Anziehungskräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, wegen der gleichmäßigen Raumerfüllung sich im Inneren der Flüssigkeit in ihrer Wirkung aufheben. Dort bewegen sich also die Molekeln wie vollkommen elastische Kugeln, die, abgesehen von den Zusammenstößen, gar keine Kräfte aufeinander ausüben. Es gilt somit für die Verteilung der Geschwindigkeiten in der Flüssigkeit ebenso das Maxwellsche Gesetz wie in einem idealen Gas. In einem solchen fanden wir aber für die Zahl der Molekeln, die eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, den Ausdruck (s. Einleitung, Abschnitt 5)

$$\frac{N}{\alpha\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

Dabei verstanden wir unter α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit einer Molekel und es besteht die Beziehung, daß

$$\alpha^2 = \frac{2\overline{c^2}}{3}$$

ist. In Kapitel II haben wir gezeigt, daß

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3\pi}}$$

ist. Drücken wir nun sowohl α als $\sqrt{\pi}$ durch die beiden letzten Gleichungen aus, so erhalten wir

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} = \frac{3\bar{u}}{2\overline{c^2}}.$$

Es kann demnach die oben genannte Zahl der Molekeln auch ausgedrückt werden durch

$$\frac{3\bar{u}N}{2\overline{c^2}} e^{-\frac{3u^2}{2\overline{c^2}}} du.$$

Wollen wir ferner die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passieren, finden, so haben wir diesen Ausdruck noch mit u zu multiplizieren. „Wir erhalten somit der Form nach für das ideale Gas denselben Ausdruck wie für unsere Flüssigkeit, nur hätten wir in letzterem Falle dann N durch $\frac{3C}{m\overline{c^2}}$ zu ersetzen.

Könnten wir die Konstitution einer Flüssigkeit analog jener eines idealen Gases auffassen, d. h. könnten wir auch bei der Flüssigkeit annehmen, daß der Durchmesser gegenüber der mittleren Weglänge der Molekeln eine kleine Größe sei, so würde $\frac{3C}{m\overline{c^2}}$ ebenfalls nichts anderes als die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit der Flüssigkeit bedeuten. Da wir aber bei unserer idealen Flüssigkeit umgekehrt die mittlere Weglänge der Molekel als klein gegenüber dem Durchmesser einer Molekel annehmen müssen, so ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit klein gegenüber dem Ausdruck $\frac{3C}{m\overline{c^2}}$. In anderen Worten gesagt heißt das nichts anderes, als daß die Zahl der Stöße, welche die Molekeln auf die Flächeneinheit einer idealen durch die Flüssigkeit gelegten Ebene ausführen, viel größer ist, als wir erhalten,

wenn wir diese Zahl nach der Formel für ideale Gase berechnen würden."

Wir wollen nun noch einen Blick auf die Konstante C werfen. Um deren Bedeutung einzusehen, ist es nötig, den inneren Druck der Flüssigkeit in die Rechnung einzuführen. Für unseren idealen Fall können wir den äußeren Druck, das ist der Druck des gesättigten Dampfes, gegenüber dem inneren Druck der Flüssigkeit als verschwindend klein ansehen. Nehmen wir nun an, die Flüssigkeit befinde sich in einem Gefäße mit vollkommen starren Wänden, welches sie völlig ausfüllt. Würden die Flüssigkeitsmolekeln ihren Bewegungszustand beibehalten, die inneren Kräfte, d. h. die Anziehungskräfte, welche sie aufeinander ausüben, aber plötzlich verlieren, so würde die Flüssigkeit auf die Gefäßwände einen Druck ausüben, welcher gleich dem inneren Druck der Flüssigkeit ist; denn was früher die Anziehungskräfte der Molekeln für den Zusammenhalt der Flüssigkeit leisten mußten, das leisten jetzt die Wände unseres Gefäßes. Nach den Vorstellungen des Druckes in einem Gas können wir diesen auch definieren als die Gesamtbewegungsgröße, welche die Molekeln durch die Flächeneinheit einer idealen Ebene, die wir durch das Gas legen, in der Zeiteinheit tragen. Dieselbe Definition des Druckes können wir auch auf den Druck der Flüssigkeit übertragen.

„Multiplizieren wir die Gleichung (37) mit $m u$, das ist die Komponente der Bewegungsgröße, welche eine Molekel von der Masse m senkrecht gegen unsere ideale Ebene besitzt, und integrieren wir nach u von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhalten wir den inneren Druck

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} m u \varphi(u) \, d u = \frac{9 \bar{u} C}{2 (\overline{c^2})^2} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\frac{3 u^2}{2 \overline{c^2}}} d u =$$

$$= \bar{u} C \sqrt{\frac{6}{\overline{c^2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} d x = \bar{u} C \sqrt{\frac{3 \pi}{2 \overline{c^2}}}.$$

Es wird dieses Resultat leicht gewonnen, wenn wir

$$\frac{3 u^2}{2 \overline{c^2}} = x^2$$

setzen und bedenken, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \, . \, x e^{-x^2} dx = \left[-\frac{e^{-x^2}}{2} \cdot x \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx =$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

ist (s. Einleitung, Abschnitt 5)."

Wie schon erwähnt, gilt für unsere Flüssigkeit ebenfalls das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten. Sonach haben wir wie oben für das Gas auch für die Flüssigkeit

$$\bar{u} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

und

$$\alpha^2 = \frac{2 \overline{c^2}}{3} .$$

Führen wir diese Werte für $\bar{u}$ und $\overline{c^2}$ in unsere Gleichung für den inneren Druck ein, so wird

$$P = C.$$

Wir können demnach die Konstante C direkt als den inneren Druck der Flüssigkeit auffassen und erhalten somit nach den eingangs gemachten Bemerkungen das Resultat, daß der Druck des gesättigten Dampfes p gleich ist dem inneren Druck der Flüssigkeit P, multipliziert mit dem Ausdruck

$$e^{-\frac{rJ}{RT}}$$

also

$$p = P e^{-\frac{rJ}{RT}}.$$

VIII. Innerer Druck der Flüssigkeiten.

Für eine ideale Flüssigkeit haben wir im vorhergehenden Kapitel den inneren Druck P ausgedrückt durch den Druck p des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit durch die Gleichung

$$P = p \, . \, e^{\frac{rJ}{RT}}.$$

Wir können nun leicht diese Größe noch auf einem anderen Wege finden. Wir wollen wieder annehmen, daß der äußere Druck der Flüssigkeit so klein sei, daß er gegen den inneren vernachlässigt werden kann. Indem wir die Temperatur der Flüssigkeit um Δ erhöhen, wird die kinetische Energie der Molekeln, falls wir nur das Volumen der Flüssigkeit konstant halten, ebenso wie bei einem idealen Gas um einen Betrag zunehmen, welcher proportional der Temperaturerhöhung Δ ist. Damit das Volumen der Flüssigkeit konstant bleibt, haben wir den äußeren Druck um die Größe p zu erhöhen. Der innere Druck hingegen, das ist jener Druck, der aus den Anziehungskräften der Molekeln entspringt, bleibt bei konstantem Volumen auch konstant. Es wird sich demnach der innere Druck zum Gesamtdruck, den die Molekeln ausüben, das ist aber jener Druck vermehrt um den äußeren, verhalten wie die ursprüngliche absolute Temperatur T der Flüssigkeit zur neuen $T + \Delta$. Wir erhalten somit die Gleichung

$$\frac{P}{P+p} = \frac{T}{T+\Delta} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (38)$$

„Ist bei vernachlässigtem äußeren Druck für die Temperatur T das Volumen der Flüssigkeit v, für die Temperatur $T + \Delta$ entsprechend v', so können wir

$$v' = v(1 + \alpha\Delta) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (39)$$

setzen und α den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit nennen. Wollen wir die Flüssigkeit vom Volumen v' bei konstanter Temperatur auf das Volumen v zurückbringen, so haben wir einen entsprechend hohen äußeren Druck p aufzuwenden, und wir können schreiben

$$v = v'(1 - kp) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (40)$$

wobei wir k den Kompressionskoeffizienten nennen. Aus Gleichung (39) folgt nun

$$v' - v = v'\alpha\Delta,$$

aus Gleichung (40)

$$v' - v = v'kp,$$

folglich ist

$$\alpha\Delta = kp$$

oder

$$\Delta = \frac{kp}{\alpha}.$$

Führen wir diesen Wert für Δ in Gleichung (38) ein, so finden wir nach leichter Reduktion

$$P = \frac{\alpha}{k} T^{u} \qquad \text{(41)}$$

Wir können somit nach zwei verschiedenen Formeln den inneren Druck einer idealen Flüssigkeit berechnen und es zeigt sich, daß für Quecksilber — es ist das eine Flüssigkeit, welche einer idealen ziemlich nahe kommt — in der Tat nach beiden Formeln gleiche Resultate erhalten werden.

Um diese Größen nach der ersten gewonnenen Gleichung berechnen zu können, wollen wir nach Person die Verdampfungswärme des Quecksilbers bei 350° C 62 Kal. setzen, wonach sich der innere Druck

$$P = 20\,200 \text{ Atm.}$$

ergibt.

Für die zweite Formel sei nach Amagat für Quecksilber bei 0° C $k = 0{,}000\,003\,918$, für den Ausdehnungskoeffizienten setzen wir $\alpha = 0{,}000\,181\,8$. Danach erhalten wir

$$P = 12\,700 \text{ Atm.}$$

„Für den Wert $k = 0{,}000\,003\,38$, welchen Colladon und Sturm angaben, wird $P = 14\,700$ Atm. Amaury und Descamps finden für 15° C $k = 0{,}000\,001\,87$, demnach würde $P = 28\,000$ Atm. Es scheint dieser letzte Wert des k weniger zuverlässig zu sein als die Angaben von Colladon und Sturm und Amagat.“ „Es stimmten sonach tatsächlich, mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Bestimmung der in den Gleichungen vorkommenden Größen, die auf beiden Wegen gewonnenen Werte für den inneren Druck vollkommen befriedigend überein.“

Unsere Gleichungen setzen voraus, daß die Molekeln im gasförmigen und flüssigen Zustande dieselben seien, umgekehrt dürfte der Schluß erlaubt sein, daß eine Flüssigkeit, welche nach beiden Formeln denselben inneren Druck ergibt, gleiche Konstitution der Molekeln im flüssigen und dampfförmigen Zustande besitzt. Wie wir gesehen haben, ist dies bei Quecksilber der Fall und es gibt ja bekanntlich noch andere chemische Erscheinungen, welche den Schluß erlauben, daß die Molekeln des Quecksilbers im flüssigen und dampfförmigen Zustande dieselben, d. h. einatomig sind.

Von jenen Flüssigkeiten, welche schon in ihren gewöhnlichen Eigenschaften, wie Volumausdehnung, Änderung der Verdampfungswärme und der Kapillaritätskonstanten mit der Temperatur usw. beträchtlich von den geforderten Eigenschaften einer idealen Flüssigkeit abweichen, ist natürlich nicht zu erwarten, daß die von uns gewonnenen Gleichungen ohne weiteres auf sie angewendet werden können. Vor allen kann die Formel für den Druck des gesättigten Dampfes nicht aufrecht erhalten werden, falls bei der Verdampfung gleichzeitig Änderungen in der Konstitution der Molekeln vor sich gehen, wie es ja vielfach für die Flüssigkeit angenommen wird.

IX. Innere Reibung idealer Flüssigkeiten und Größe der Molekeln.

Wir wollen für die innere Reibung einer idealen Flüssigkeit eine Formel ableiten, indem wir einen ganz ähnlichen Weg einschlagen, wie wir es in der Einleitung (Abschnitt 8) für die innere Reibung der Gase getan haben. Wir gewannen dort den Ausdruck

$$R = \frac{du}{dz} \Sigma \nu m \zeta z.$$

Dabei war $\frac{du}{dz}$ das Geschwindigkeitsgefälle der sichtbaren Bewegung in der Richtung der z-Achse, während die Bewegungen der einzelnen Schichten parallel zur xy-Ebene vor sich gingen. ζ war die Geschwindigkeitskomponente einer Molekel parallel zur z-Achse, während z die Ordinate der Molekel bedeutete, als sie den letzten Zusammenstoß mit einer zweiten Molekel gemacht hatte.

Bei verdünnten Gasen war nun ν nichts anderes als die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, denen eine Geschwindigkeitskomponente zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ zukommt. Wollen wir nun diese Formel auf ideale Flüssigkeiten übertragen, so haben wir die Größe ν durch eine andere zu ersetzen, und zwar derart, daß sich die neue Größe zu ν verhält wie der innere Druck der

Flüssigkeit zum entsprechenden Druck eines verdünnten Gases, d. h., wir haben, wenn wir die Zahl der Molekeln suchen, welche die Flächeneinheit einer idealen Ebene innerhalb der Flüssigkeit in der Zeiteinheit passieren, genau so vorzugehen, wie wir es in dem Kapitel VII getan haben, wo wir den inneren Druck der Flüssigkeit nach derselben Weise bestimmten wie den eines idealen Gases. Wir haben dort gesehen, daß infolge der Zusammenstöße der Molekeln die Zahl jener, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer bestimmten Ebene passieren, bedeutend erhöht wird. „Während wir bei verdünnten Gasen ohne weiteres unter z die Ordinate des Mittelpunktes der Molekel einführen können, da wir die Größe der Molekel gegenüber deren mittlerer Weglänge als sehr klein ansehen, ist dies bei Flüssigkeiten jedoch nicht gestattet. Wir müssen dort im Gegenteil die mittlere Weglänge gegenüber dem Durchmesser der Molekeln als sehr klein betrachten, so daß wir unter z nicht die Ordinate des Mittelpunktes einer Molekel, sondern die des jeweiligen Stoßpunktes der Oberfläche der Molekel einführen müssen. Es ergibt sich aus dieser Betrachtungsweise ferner, daß zwischen zwei Zusammenstößen die Molekel kaum ihren Platz verläßt, so daß wir für die Entfernung der beiden Stoßpunkte im Raume einfach die Länge der Sehne einführen können, welche die beiden Stoßpunkte der Molekel miteinander verbindet. Da alle Punkte der Oberfläche einer Molekel mit derselben Wahrscheinlichkeit gestoßen werden, so ist der Mittelwert der Entfernungen zweier aufeinander folgender Stoßpunkte, wie man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann, gleich dem Radius der Molekel, also gleich $\frac{\sigma}{2}$."
Während wir also bei idealen Gasen $z = -\lambda \cos\vartheta$ und für $\cos\vartheta = \frac{\zeta}{c}$, also auch

$$z = -\frac{\lambda\zeta}{c}$$

setzen konnten (s. Einleitung), wobei wir nach der Summierung für λ die mittlere Weglänge l erhielten, haben wir jetzt an Stelle dieser mittleren Weglänge die Größe $\frac{\sigma}{2}$ einzuführen. Es wird demnach für die Flüssigkeit

$$z = -\frac{\zeta \sigma}{2c}.$$

Mit Benutzung dieses Ausdruckes erhalten wir für die innere Reibung

$$R = -\frac{1}{2}\frac{du}{dz}\frac{\sigma}{c}\Sigma \nu m \zeta^2.$$

In dieser Formel hat nun ν die Bedeutung, daß

$$\Sigma \nu m \zeta^2 = P,$$

d. i. gleich dem inneren Druck der Flüssigkeit wird. Wir können also für die Reibung auch schreiben

$$R = -\frac{1}{2}\frac{du}{dz}\frac{P\sigma}{c}.$$

Da wir ferner wissen, daß $R = -\eta \frac{du}{dz}$ ist, wobei wir η den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit nennen, so wird somit

$$\eta = \frac{P\sigma}{2c}.$$

„Da wir in der Lage sind, den Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit experimentell zu bestimmen und deren inneren Druck, wie früher gezeigt wurde, zu berechnen, so ergibt die letzte Formel die Möglichkeit, den Durchmesser einer Flüssigkeitsmolekel zu ermitteln, da ja nach ihr ist

$$\sigma = \frac{2c\eta}{P}.$$

Wenden wir dies wieder auf Quecksilber an und setzen wir für 0° C $P = 13\,000$ Atm., $\eta = 0{,}016\,97$ (S. Koch), $c = 18\,431$ cm berechnet aus der Druckformel $p = \frac{\varrho c^2}{3}$, so finden wir nach der letzten Gleichung

$$\sigma = 30 \,.\, 10^{-9}\,\text{cm} = 0{,}3 \,.\, 10^{-6}\,\text{mm.“}$$

Wir erhalten also in der Tat eine Größe für den Durchmesser der Quecksilbermolekeln, welche in vollkommener Übereinstimmung mit der Größenordnung der Molekeln (10^{-6} mm), wie wir sie in der Einleitung (Abschnitt 11) aus der Bestimmung der mittleren Weglänge der Gasmolekeln gefunden haben.



